

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-509819

(43) 公表日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I		
G 0 2 F 1/15	5 0 8	7625-2K	G 0 2 F 1/15	5 0 8	
C 0 8 G 61/02	N L F	9272-4J	C 0 8 G 61/02	N L F	
73/00			73/00		
73/06			73/06		
75/00	N T V	7446-4J	75/00	N T V	
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 79 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願平6-522456
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)4月4日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)10月5日
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 4 / 0 3 6 7 9
 (87) 国際公開番号 W O 9 4 / 2 3 3 3 3
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)10月13日
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 0 4 2 , 8 2 9
 (32) 優先日 1993年4月5日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BY, CA, CN, H U, J P, KR, NZ

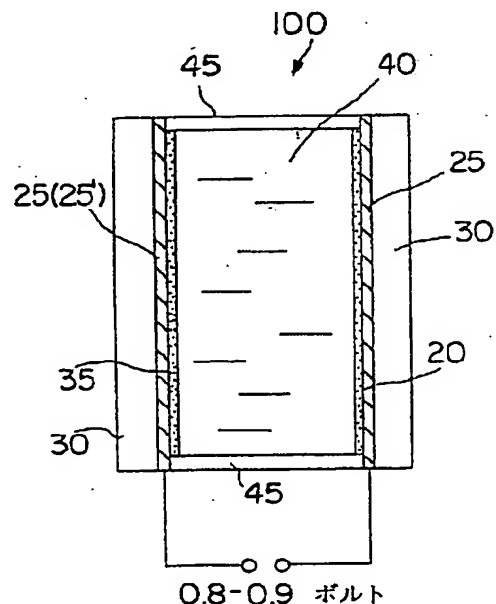
(71) 出願人 イゲン, インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国 20852 メリーランド州,
 ロックビル, イースト ジェファーソン
 ストリート 1530
 (72) 発明者 レベンティス, ニコラス
 アメリカ合衆国 65401 ミズーリ州ロー
 ラ, マックチェン ドライブ 1604
 (72) 発明者 チュング, ヤング シー
 アメリカ合衆国 80303 コロラド州ボウ
 ルダー, モーアヘッド アベニュー
 2754, アパートメント 208
 (74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 補足し合う表面に閉じこめられたポリマーエレクトロクロミック物質、システム、及びその製作方法

(57) 【要約】

相補性のあるポリマーのエレクトロクロミック物質を電極表面に閉じ込めて有するエレクトロクロミックデバイス (100)。ガラス基体 (30) の上にある電極 (25) の一つに、酸化により実質的に無色状態から着色状態に変化することができるエレクトロクロミック材料 (20) が表面に閉じ込められている。透過性のエレクトロクロミックデバイスでは、(25) は好ましくはITOのような透明電極である。反射性のエレクトロクロミックデバイスでは、(25) は好ましくはPt被覆である。エレクトロクロミック材料 (20) と、還元により実質的に無色状態から着色状態に変化することができるエレクトロクロミック材料 (35) とは互いに物理的には分離されているが、電解質によってイオン的には接続されている。2つのガラス基体 (30) はガasket (45) と一緒に配置されて、それぞれのガラス基体 (30) はそのそれぞれのエレクトロクロミック材料 (20) と (35) を分離するように保持される。

図1



【特許請求の範囲】

1. 第一および第二の電極表面に閉じ込められたエレクトロクロミック材料をイオン伝導性溶液の中に含んでいるエレクトロクロミックデバイスであって、前記第一のエレクトロクロミック材料は還元により実質的に無色状態から着色状態に変化することができるポリマーのエレクトロクロミック物質を包含し、そして前記第二のエレクトロクロミック材料は酸化により実質的に無色状態から着色状態に変化することができるエレクトロクロミック物質を包含する、前記デバイス。

2. 還元により実質的に無色状態から着色状態に変化することができるポリマーのエレクトロクロミック物質が、少なくとも一つの4級化された窒素原子団を含有するヘテロ芳香族物質である、請求の範囲第1項のデバイス。

3. ヘテロ芳香族物質が、4, 4'-ビピリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレンおよび3, 7-ジアザフルオレンの群から選ばれる、請求の範囲第2項のデバイス。

4. ヘテロ芳香族物質が、縮合芳香環ポリ芳香族物質である、請求の範囲第2項のデバイス。

5. 縮合芳香環ポリ芳香族物質が、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレンおよび2, 9-ジアザペロピレンの群から選ばれる、請求の範囲第4項のデバイス。

6. 少なくとも一つの4級化された窒素原子団が、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカー (crosslinker) を包含する、請求の範囲第2項のデバイス。

7. ヘテロ芳香族物質が、N, N'-ビス [p-(トリメトキシシリル) ベンジル] -4, 4'-ビピリジニウム・ジクロリド、N, N'-ビス [p-(トリメトキシシリル) プロピル] -4, 4'-ビピリジニウム・ジプロミド、N, N'-ビス [p-(トリメトキシシリル) プロピル] -2, 7-ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N'-ビス [p-(トリメトキシシリル) プロピル] -2, 7-ジアザピレニウム・ジプロミドから誘導される、請求の範囲第6項の

デバイス。

8. 第二のエレクトロクロミック材料がポリマーを包含する、請求の範囲第1項のデバイス。

9. ポリマーが、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つの交叉結合基を包含する、請求の範囲第8項のデバイス。

10. ポリマーが、チオニン、オキサジン、メチレンブルー、フェニルフェナジニウム塩、アルキルフェナジニウム塩から誘導される、請求の範囲第9項のデバイス。

11. 第一のエレクトロクロミック材料が、少なくとも一つの4級化された窒素原子団を含有するヘテロ芳香族物質を包含する、請求の範囲第10項のデバイス。

12. 少なくとも一つの4級化された窒素原子団が、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを包含する、請求の範囲第11項のデバイス。

13. ヘテロ芳香族物質が、4, 4'-ビピリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレンおよび3, 7-ジアザフルオレンの群から選ばれる、請求の範囲第11項のデバイス。

14. ヘテロ芳香族物質が、縮合芳香環ポリ芳香族物質である、請求の範囲第11項のデバイス。

15. 縮合芳香環ポリ芳香族物質が、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレンおよび2, 9-ジアザペロピレンの群から選ばれる、請求の範囲第14項のデバイス。

16. ヘテロ芳香族物質が、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジクロリド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジブロミド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジブロミドから誘導される、請求の範囲第11項の

デバイス。

17. 第二のエレクトロクロミック材料が金属塩を包含する、請求の範囲第1項のデバイス。

18. 第二のエレクトロクロミック材料がプルシアンブルーを包含する、請求の範囲第17項のデバイス。

19. 第一のエレクトロクロミック材料が、少なくとも一つの4級化された窒素原子団を含有するヘテロ芳香族物質を包含し、そして前記の少なくとも一つの4級化された窒素原子団が、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを包含する、請求の範囲第18項のデバイス。

20. ヘテロ芳香族物質が、4, 4'-ビピリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレンおよび3, 7-ジアザフルオレンの群から選ばれる、請求の範囲第19項のデバイス。

21. ヘテロ芳香族物質が、縮合芳香環ポリ芳香族物質である、請求の範囲第19項のデバイス。

22. 縮合芳香環ポリ芳香族物質が、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレンおよび2, 9-ジアザペロピレンの群から選ばれる、請求の範囲第21項のデバイス。

23. ヘテロ芳香族物質が、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジクロリド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジプロミド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジプロミドから誘導される、請求の範囲第19項のデバイス。

24. 酸化により実質的に無色状態から着色状態に変化することができるエレクトロクロミック金属塩と、酸化により実質的に導電性になることができるポリマーのエレクトロクロミック物質とを包含する、酸化により実質的に無色状態から

着色状態に変化することができる第一のエレクトロクロミック材料であって、電極上に表面に閉じ込められている前記第一のエレクトロクロミック材料；

還元により実質的に無色状態から着色状態に変化することができるポリマーのエレクトロクロミック物質を包含する第二のエレクトロクロミック材料であって、電極上に表面に閉じ込められており、かつ前記第一のエレクトロクロミック材料からは物理的に分離されている、前記第二のエレクトロクロミック材料；および

前記の第一と第二のエレクトロクロミック材料をイオンのに接続させるが物理的には分離させる電解質；

を含むエレクトロクロミックデバイス。

25. 前記の第一および第二のエレクトロクロミック材料が、同じ基体上に上を向けて並べて配置された2つの分離した電極上に表面に閉じ込められている、請求の範囲第24項のエレクトロクロミックデバイス。

26. 前記の第一および第二のエレクトロクロミック材料が、電解質を間に挟んで相対する構成に配置された別個の分離した第一および第二の基体の上に表面に閉じ込められている、請求の範囲第24項のエレクトロクロミックデバイス。

27. 金属塩がプルシアンブルーである、請求の範囲第24項のエレクトロクロミックデバイス。

28. 酸化により実質的に導電性になることができるポリマーのエレクトロクロミック物質が、ポリピロール、ポリ(N-メチル)ピロール、ポリ(N-フェニル)ピロール、ポリ-N[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリ(3-メチル)チオフェン、ポリアズレン、ポリピレンの群から選ばれる、請求の範囲第24項のエレクトロクロミックデバイス。

29. 還元により実質的に無色状態から着色状態に変化することができるポリマーのエレクトロクロミック物質が、少なくとも一つの4級化された窒素原子団を含有するヘテロ芳香族物質である、請求の範囲第24項のエレクトロクロミックデバイス。

30. ヘテロ芳香族物質が、4, 4'-ビピリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレンおよび3, 7-ジアザフルオレンの群から選ばれる、請求の範囲第29項のデバイス。

31. ヘテロ芳香族物質が、縮合芳香環ポリ芳香族物質である、請求の範囲第29項のデバイス。

32. 縮合芳香環ポリ芳香族物質が、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレンおよび2, 9-ジアザペロピレンの群から選ばれる、請求の範囲第31項のデバイス。

33. ヘテロ芳香族物質の少なくとも一つの4級化された窒素原子団が、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを包含する、請求の範囲第29項のデバイス。

34. ポリマーのエレクトロクロミック物質が、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジクロリド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジプロミド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジプロミドから誘導される、請求の範囲第3.3項のデバイス。

35. ポリマーのエレクトロクロミック物質を導電性基体上に表面に閉じ込める方法であって、ポリマーのエレクトロクロミック物質を、実質的に中性pHにおけるイオン伝導性溶液の中で、前記導電性基体上に電着させる工程を含む前記方法。

36. pHが約5~9の範囲にある、請求の範囲第35項の方法。

37. ポリマーのエレクトロクロミック物質が、少なくとも一つの4級化された窒素原子団を含有するヘテロ芳香族物質である、請求の範囲第35項の方法。

38. ヘテロ芳香族物質が、4, 4'-ビピリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレンおよび3, 7-ジアザフルオレンの群から選ばれる、請

求の範囲第37項の方法。

39. ヘテロ芳香族物質が、縮合芳香環ポリ芳香族物質である、請求の範囲第37項の方法。

40. 縮合芳香環ポリ芳香族物質が、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレンおよび2, 9-ジアザペロピレンの群から選ばれる、請求の範囲第39項の方法。

41. ヘテロ芳香族物質の少なくとも一つの4級化された原子団が、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを包含する、請求の範囲第37項の方法。

42. ポリマーのエレクトロクロミック物質が、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジクロリド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジプロミド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジプロミドから誘導される、請求の範囲第37項の方法。

43. イオン伝導性溶液が、約7のpH範囲に調節された塩Mの水溶液であり、Mは $K_2K.O_4$ 、 KCl 、 $NaCl$ 、 $LiCl$ 、 $NaClO_4$ 、 $LiClO_4$ 、 CF_3SO_2Li 、 KH_2PO_4/K_2HPO_4 緩衝剤の群から選ばれる、請求の範囲第35項の方法。

44. 水溶液が0.05モル~1.5モルの範囲の濃度を有する、請求の範囲第35項の方法。

45. 少なくとも約2,000オングストロームの厚さを有する安定でかつ強く付着した、表面に閉じ込められた4, 4'-ビピリジウム誘導体を包含する導電性基体を含んでいるエレクトロクロミックデバイス。

46. 閉じ込められた4, 4'-ビピリジウム誘導体がトリアルコキシシリル基を包含する、請求の範囲第45項のデバイス。

47. 物質が、N, N' -ビス [p - (トリメトキシシリル) ベンジル] - 4, 4' -ビピリジニウム・ジクロリドまたはN, N' -ビス [p - (トリメトキシシリル) プロピル] - 4, 4' -ビピリジニウム・ジプロミドから誘導される、請求の範囲第62項のデバイス。

48. 金属酸化物の層と、少なくとも約2,000オングストロームの厚さを有する強く付着した、電極表面に閉じ込められたポリマーのエレクトロクロミック物質の層とを有する少なくとも一つの基体を含んでいるエレクトロクロミックデバイス。

49. ポリマーのエレクトロクロミック物質が、少なくとも一つの4級化された窒素原子団を含有するヘテロ芳香族物質である、請求の範囲第48項のデバイス。

50. ヘテロ芳香族物質が、4, 4' -ビピリジン、2, 2' -ビピリジン、4, 9 -ジアザフルオレンおよび3, 7 -ジアザフルオレンの群から選ばれる、請求の範囲第49項のデバイス。

51. ヘテロ芳香族物質が、縮合芳香環ポリ芳香族物質である、請求の範囲第49項のデバイス。

52. 縮合芳香環ポリ芳香族物質が、1, 10 -フェナントロリン、1, 7 -フェナントロリン、4, 7 -フェナントロリン、3, 8 -フェナントロリン、2, 7 -ジアザピレンおよび2, 9 -ジアザペロピレンの群から選ばれる、請求の範囲第51項のデバイス。

53. 閉じ込められたポリマーのエレクトロクロミック物質が、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを包含する、請求の範囲第48項のデバイス。

54. 閉じ込められたポリマーのエレクトロクロミック物質が、N, N' -ビス [p - (トリメトキシシリル) ベンジル] - 4, 4' -ビピリジニウム・ジクロリド、N, N' -ビス [p - (トリメトキシシリル) プロピル] - 4, 4' -ビピリジニウム・ジプロミド、N, N' -ビス [p - (トリメトキシシリル) ベンジル] - 2, 7 -ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N' -ビス [p - (

トリメトキシシリル) プロピル] - 2, 7-ジアザピレニウム・ジプロミドから誘導される、請求の範囲第53項のデバイス。

55. エレクトロクロミック金属酸化物が、還元により実質的に無色状態から着色状態に変化することが可能であり、そして成分として、タングステン、モリブデン、ニオブ、バナジウムおよびチタンの群から選ばれた金属を包含する、請求の範囲第48項のデバイス。

56. エレクトロクロミック金属酸化物が三酸化タングステンである、請求の範囲第55項のデバイス。

57. エレクトロクロミック材料を導電性基体上に多層で表面に閉じ込める方法であって、レドックス状態の少なくとも一つでは導電性であるエレクトロクロミック金属酸化物の層を前記導電性基体上に付着させ、それから前記金属酸化物の層の上にポリマーのエレクトロクロミック物質をイオン伝導性溶液中で電着させる工程を含む前記方法。

58. エレクトロクロミック金属酸化物がスパッタリングによって付着される、請求の範囲第57項の方法。

59. エレクトロクロミック金属酸化物が、還元により実質的に無色状態から着色状態に変化することが可能であり、そして成分として、タングステン、モリブデン、ニオブ、バナジウムおよびチタンの群から選ばれた金属を包含する、請求の範囲第57項の方法。

60. エレクトロクロミック金属酸化物が三酸化タングステンである、請求の範囲第59項の方法。

61. ポリマーのエレクトロクロミック物質が、少なくとも一つの4級化された窒素原子団を含有するヘテロ芳香族物質である、請求の範囲第57項の方法。

62. ヘテロ芳香族物質が、4, 4'-ビピリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレンおよび3, 7-ジアザフルオレンの群から選ばれる、請求の範囲第61項の方法。

63. ヘテロ芳香族物質が、縮合芳香環ポリ芳香族物質である、請求の範囲第61項の方法。

64. 縮合芳香環ポリ芳香族物質が、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレンおよび2, 9-ジアザペロピレンの群から選ばれる、請求の範囲第63項の方法。

65. 少なくとも一つの4級化された窒素原子団が、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを包含する、請求の範囲第61項の方法。

66. ポリマーのエレクトロクロミック物質が、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジクロリド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-4, 4'-ビピリジニウム・

ジプロミド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジプロミドから誘導される、請求の範囲第65項の方法。

67. イオン伝導性溶液が水性であり、かつ約5~9の範囲のpHに調整されている、請求の範囲第57項の方法。

68. イオン伝導性溶液が、約7のpH範囲に調節された塩Mの水溶液であり、Mは $K_2K O_4$ 、 KCl 、 $NaCl$ 、 $LiCl$ 、 KH_2PO_4/K_2HPO_4 緩衝剤、 $NaClO_4$ 、 $LiClO_4$ 、 CF_3SO_2Li の群から選ばれる、請求の範囲第57項の方法。

69. 水溶液が0.05モル~1.5モルの範囲の濃度を有する、請求の範囲第55項の方法。

70. 少なくとも部分的には透過性であるエレクトロクロミックパネルと、光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミックデバイスであって、前記光起電力セルは前記パネルの予想される光源とは反対側の面上に前記予想される光源に対面するように配置されており、前記光起電力セルは前記エレクトロクロミックパネルに電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミックパネルの着色度を増加

させることを導き、それによって前記パネルを通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記デバイス。

71. エレクトロクロミック材料の被覆を上面に包含する少なくとも部分的には透過性であるレンズと、光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミックサングラスであって、前記光起電力セルは前記レンズを通して対面する後側に配置されており、かつ前記レンズの上の前記エレクトロクロミック材料の被覆に電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミック材料の着色度を増加させることを導き、それによって前記レンズを通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記サングラス。

72. エレクトロクロミック材料の被覆を上面に包含する少なくとも部分的には透過性であるエレクトロクロミックパネルと、光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミック窓であって、前記光起電力セルは前記パネルの内側に前記パネルを通る光の予想される源に対面して配置されており、かつ前記パネルの上の前記エレクトロクロミック材料の被覆に電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミック材料の着色度を増加させることを導き、それによって前記パネルを通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記窓。

73. 少なくとも部分的には反射性である金属材料の被覆を有する少なくとも部分的には透過性であるパネルと、エレクトロクロミック材料の被覆と、前記パネルおよび前記エレクトロクロミック材料の被覆の少なくとも一部分の背後に配置されているが前記少なくとも部分的には反射性の金属材料によって隠蔽されていない光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミックミラーであって、前記光起電力セルは前記パネルの上の前記エレクトロクロミック材料の被覆に電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミック材料の着色度を増加させることを導き、それによって前記エレクトロクロミック材料を通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記ミラー。

【発明の詳細な説明】

補足し合う表面に閉じこめられたポリマーエレクトロクロミック物質、
システム、及びその製作方法

本出願は、1990年2月26日提出の米国特許出願番号第485,379号の分割出願であって現在米国特許第5,189,549号として1993年2月23日に許可された、1992年12月7日提出の米国特許出願番号第986,381号、及び1991年6月19日提出の米国特許出願番号第717,892号の一部継続出願である。

発明の分野

本発明は反射及び透過の両者のエレクトロクロミックデバイス (electrochromic devices) の構成及び特徴、用いられるエレクトロクロミック物質と電解質、及びこれらの光起電力セルを有するエレクトロクロミックデバイスを起動する方法に関するものである。昨今の方法は、周囲の光の状況に応じてエレクトロクロミックデバイスの色の強度を自動調整したり自己補正する手段を与えている。

発明の背景

或る酸化還元に活性な物質は、異なる酸化状態において異なる色調を示す。この現象はエレクトロクロミズム (electrochromism) と呼ばれ、この物質はエレクトロクロミック (electrochromic) と呼ばれている。エレクトロクロミズムは、例えば、ディスプレイ、反射率が変化する鏡、サングラス、自動車の窓ガラス、サンルーフ、ビルの窓等を含む、光を調節する分野に応用される可能性を持っている。

共同出願米国特許第5,189,549号に開示されているように、この開示をここに参考として引用するが、エレクトロクロミックデバイスにとって“補足的な”エレクトロクロミック及び電気化学的な性質を有する2種のエレクトロクロミック物質を含むことが望ましい。即ち、第1のエレクトロクロミック物質は酸化して無色の状態から着色した状態に変化するものであり、一方第2のエレクトロクロミック物質は還元して同一の色調変化をとるものである。更に、これら

物質は電気化学的に補足的であり、そのため一つは同一システム内でエレクトロ

ンの生成源および流出系を与え、その結果として溶媒または支持電解質の電解的分解を防止している。この方法で、2つの物質は同時により高い着色状態（より暗く）に色を変化させるので、一つは転移したエレクトロン当たりの光学的効果を2倍にすることができる。この“補足的な対の電極”技術は、従って選択的な方法である。

エレクトロクロミックデバイスの3つの明確なタイプ：（a）溶液タイプ、（b）沈澱タイプ、および（c）薄膜または電極表面幽閉タイプが当業界において知られている。

エレクトロクロミックデバイスの溶液タイプにおいては、エレクトロクロミック物質は電解質中に溶解されており、そして拡散によって電極方向に移動する。電極を通るファラデー電流がエレクトロクロミック物質の電気分解を起こして着色レドックス体を形成し、これは電解質中に拡散して戻っていく。エレクトロクロミックデバイスの溶液タイプの最大の利点は、各種の物質を用いることができる点にあり、エレクトロクロミックであるすべての単一酸化還元活性の物質が候補となる可能性を持っている。しかしながら、この方法は3つの致命的な欠点を有しており：第1は、このタイプのエレクトロクロミックデバイスは電解質容積中の拡散によって制御されているので着色速度が比較的遅い点；第2は、着色強度がエレクトロクロミック物質の濃度に依存すること、これは言い換えれば、電解質溶液中の溶解度に依存する点；第3に、2つのエレクトロクロミック物質の着色したレドックス体が、溶液容積中で遭遇するとお互いに絶滅させてしまうか、或いはまた形成された電極とは逆の電極上で酸化または還元されて無色の状態に戻ってしまうので、ファラデー（換言すれば電解の）電流を連続的に保持されねばならない点である。後者の欠点は、自動車のフロントガラス、自動車のサンルーフ、ビルの窓、等のような大面積の光調整を行う応用には、高いエネルギー消費を伴うので著しい問題となる。

エレクトロクロミックデバイスの第2のタイプ、沈澱タイプ、においては、少なくとも1つのエレクトロクロミック物質の1つのレドックス体は、元來電解質に溶解されているが、酸化または還元の際、“着色した”生成物は電極上にプレ

ート (plate) される。この代表例としては、銀の可逆的なプレーティング (plating)、或いはモノカチオンラジカル塩の電解質水溶液中における、N, N'-ジヘプチル-4, 4'-ビピリジニウムジカチオンの1つの電子還元生成物の可逆性プレーティングがある。エレクトロクロミックデバイスの沈澱タイプは、少なくとも1つのレドックスの方向に向かう電解質容積中の拡散によって制御されるのでむしろまだ遅いけれども、対応電極上の少なくとも1つのエレクトロクロミック物質の可逆性プレーティングは、必要電力を減少させ、そして高分解能ディスプレイの基礎となることができる。

最後に、エレクトロクロミックデバイスの薄膜または電極表面幽閉タイプは、原理的にエレクトロクロミックデバイスの他の2つのタイプに関連するすべての問題点を軽減する。理論的に、エレクトロクロミック物質両者を電極表面に閉じこめることは最も高い分解能の可能性を与え、そして多分制御された拡散から、制御された電荷移動へ充電 (スイッチング) 速度を変化させる。更に、2つのエレクトロクロミック物質の物理的な分離は、著しく平均電力消費を減少させるいわゆる開放回路“メモリー効果”を形成して、着色体の絶滅を防止する。ある点では、エレクトロクロミックデバイスの表面幽閉タイプは、電極の色が電荷の充電状況に依存する再充電可能なバッテリーと考えることができる。

最初の努力は、主としてある金属酸化物および導電性ポリマーを使用して、エレクトロクロミックデバイス中の表面に閉じこめられたエレクトロクロミック物質を使用する事に為されてきた。金属酸化物に関しては、WO₃によって示されるエレクトロクロミック効果に大きな関心が持たれた。電極上のWO₃フィルムの還元は、青色で電導性のいわゆるタングステンブロンズを形成する：



この還元はM⁺とe⁻の両者の有効性と取り込みによって決まる。それ故に、水性電解質中及び固定のpH値において、還元状態のWO₃はある電位のしきい値以下では電気電導体としての挙動をしめす。

エレクトロクロミック物質として、WO₃のような金属酸化物に与えられた注目にも関わらず、金属酸化物はゆっくりとスイッチングする傾向があり、そして限られたサイクリングライフタイム (cycling lifetime) を有している。

ポリアニリン、ポリピロール等のような通常の電極表面に閉じこめられたレドックス導電性ポリマーはエレクトロクロミックであり、スイッチングは早く、そしてその柔軟な構造ゆえに、酸化や還元によって引き起こされる容積変化に容易に適応することができ、従って潜在的に延長されたサイクリングライフタイムを現す。しかしながら、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、等のような多くの導電性ポリマーは、着色状態で、早いスイッチング速度と電極表面に強い接着性を有するフィルムの厚みで強く吸収しない傾向がある。

共願の米国特許出願番号第717,892号において、ここに参考としてこの開示を引用するが、レドックス導電性ポリマーのエレクトロクロミック効果は、プルッシュャンブルー (prussian blue) ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) のような他のエレクトロクロミック物質をその中に配合することによって改良することができることを開示している。この方法に従って、ポリアニリン、ポリピロール、及びポリ(3-メチル)チオフェンのようなレドックス導電性ポリマーは電極上に電着される。このような導電性ポリマー層は近づきやすい内部表面部分を有する電極として用いられ、これは複合体エレクトロクロミック物質を作り出す $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ と FeCl_3 の前駆体から、プルッシュャンブルーをその表面部分に電気化学的にプレーティングされる。得られた導電性ポリマー-プルッシュャンブルー複合体の還元は、化学的に可逆的であり、そして無色のエベリットの塩 (Everitt's salt) ($\text{K}_4\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) を形成することによって無色のフィルムを与える。導電性のポリマーにプルッシュャンブルーを配合することは、酸化状態における複合フィルムの吸光度を増加させるばかりではなくて、驚くべきことにプルッシュャンブルーのサイクリングライフタイムを同様に増加させている。

本発明の目的

本発明の第一の目的は、少なくとも1つの表面に閉じこめられたエレクトロクロミック物質を有する、改良されたサイクルライフタイムを有するエレクトロクロミックデバイスを提供することにある。

他の目的は、少なくとも1つの表面に閉じこめられたエレクトロクロミック物質を持った、改良されたスイッチング速度を有するエレクトロクロミックデバイ

スを提供することにある。

他の目的は、少なくとも1つの表面に閉じこめられたエレクトロクロミック物質を持った、着色と無着色の間の着色化コントラストを改良したエレクトロクロミックデバイスを提供することにある。

他の目的は、安定で、強く接着した表面に閉じこめられたポリマーエレクトロクロミック物質を有するエレクトロクロミックデバイスを提供することにある。

他の目的は、安定で、強く接着する、厚い層の表面に閉じこめられたポリマーエレクトロクロミック物質の方法を提供することにある。

他の目的は、沈着されたポリマーのエレクトロクロミック物質の層を有する導電性支持体上に沈着されたエレクトロクロミック金属酸化物表面の層から成る、少なくとも1つの表面に閉じこめられた多層のエレクトロクロミック物質を有するエレクトロクロミックデバイスを提供することにある。

他の目的は、沈着されたポリマーのエレクトロクロミック物質の層を有する導電性支持体上に沈着されたエレクトロクロミックの金属酸化物表面の層から成る、表面に閉じこめられた多層のエレクトロクロミック物質の製造法を提供することにある。

他の目的は、エレクトロクロミックデバイスー太陽電池の組立品が着色の程度に関して本質的に自己一駆動及び自己一調節するように、太陽電池を有するエレクトロクロミックデバイスを駆動する方法を提供する。

発明の要約

本発明の好ましい態様に従えば、エレクトロクロミックデバイスは、イオンの導電性の溶液中でエレクトロクロミック物質を閉じこめた第1と第2の電極表面から成り、前記の第1のエレクトロクロミック物質は還元によって実質的に無色の状態から着色状態に変化することができるポリマーエレクトロクロミック物質を含んでおり、そして前記の第2のエレクトロクロミック物質は酸化によって実質的に無色の状態から着色状態に変化することができるエレクトロクロミック物質を含んでいるエレクトロクロミックデバイスを提供するものである。

この態様を詳しく述べると、還元によって実質的に無色の状態から着色した状態に変化することができるポリマーのエレクトロクロミック物質は、少なくとも

1つの第4級化 (quaternized) 窒素原子基を含むヘテロ芳香族物質である。この例としては、4, 4'-ビピリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレン、及び3, 7-ジアザフルオレンがある。

この態様を更に詳しく述べると、前記のヘテロ芳香族物質は融解芳香族環ポリアロマティック (fused aromatic ring polyaromatic) の系統である。

なお更にこの態様を詳しく述べると、前記の融解芳香族環ポリアロマティックの系統は1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレン、及び2, 9-ジアザペロピレンのグループから選ばれる。

本発明の更なる態様において、前記第2のエレクトロクロミック物質は同様にポリマー物質である。

この態様を詳しく述べると、前記の第2のポリマー性エレクトロクロミック物質は、その誘導体がメチレンブルー、及びメチレングリーンが一般的であるチオニンの誘導体、オキサジンの誘導体、或いはフェニルフェナジニウム塩、及びアルキルフェナジニウム塩である。

この態様を更に詳しく述べると、前記の第2のポリマー性エレクトロクロミック物質は、ポリピロール、ポリ(N-メチル)ピロール、ポリ(N-フェニル)ピロール、ポリN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ピロール、ポリチオフェン、ポリ(3-メチル)チオフェン、ポリアズレン、ポリピレン、のグループから選ばれる。

この態様を更に詳しく述べると、第2のエレクトロクロミック物質は、金属塩を含むものである。

この態様を更に詳しく述べると、第2のエレクトロクロミック物質は、ブルツシャンプルーを含むものである。

本発明の他の好ましい態様において、エレクトロクロミックデバイスは、

酸化によって実質的に無色の状態から着色した状態に変化することができる複合物質から実質的に成る第1のエレクトロクロミック物質であって、(a)エレクトロクロミックの金属塩、及び(b)ポリマー性エレクトロクロミック物質を含んでおり、この両者は酸化によって実質的に無色の状態から着色した状態に同

時に変化でき、前記の第1のエレクトロクロミック物質が支持体上で表面に閉じこめられている第1のエレクトロクロミック物質；

還元によって実質的に無色の状態から着色した状態に変化することができるポリマーのエレクトロクロミック物質を含んでいる第2のエレクトロクロミック物質であって、そして表面に閉じこめられて支持体に、そして前記第一のエレクトロクロミック物質から物理的に分離されている第2のエレクトロクロミック物質；

及び前記の第1と第2のエレクトロクロミック物質をイオンの的に連結しているが、物理的には分離している電解質、から成ることを特徴とするものである。

この態様を詳しく述べると、金属塩はプルッシャンブルーである。

この態様を更に詳しく述べると、酸化によって実質的に無色の状態から着色した状態に変化することができるポリマー性のエレクトロクロミック物質は、ポリピロール、ポリ(N-メチル)ピロール、ポリ(N-フェニル)ピロール、ポリN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリ(3-メチル)チオフェン、ポリアズレン、及びポリピレン、のグループから選ばれる。

この態様を更に詳しく述べると、還元によって実質的に無色の状態から着色した状態に変化することができるポリマー性のエレクトロクロミック物質は、少なくとも1つの第4級窒素原子基を含むヘテロ芳香族物質である。

本発明の他の態様において、導電性の支持体上でポリマー性エレクトロクロミック物質を表面に閉じこめる方法は、実質的に中性のpHでイオンの的に導電性の溶液中で、前記導電性支持体上にポリマー性エレクトロクロミック物質を電着する工程から成るものである。

この態様の詳細において、pHは約5～9の範囲である。

更に詳しくは、pHは約7の範囲にある。

更に詳しくは、ポリマーのエレクトロクロミック物質はヘテロ芳香族物質であり、少なくとも1つの第4級窒素原子基を含む。例としては、4, 4'-ビピリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレン、及び3, 7-ジアザフルオレンがある。

なお、更に詳しくは、前記のヘテロ芳香族物質は融解芳香族環のポリアロマティックの系統である。

更になおこの態様の詳細において、前記の融解芳香族環ポリアロマティックの系は、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレン、及び2, 9-ジアザペロピレンのグループから選ばれる。

本発明の他の態様において、エレクトロクロミックデバイスは導電性支持体からなり、これは安定な、そして接着した、少なくとも約2, 000オングストロームの厚さを有する4, 4'-ビピリジン誘導体を固定した表面を含んでいる。

本発明の他の態様において、エレクトロクロミックデバイスは、金属酸化物の層を有する支持体、そして強く接着した層、少なくとも約2, 000オングストロームの厚さを有する4, 4'-ビピリジン誘導体を閉じこめた表面から成るものである。

この態様の詳細において、エレクトロクロミック金属酸化物は還元によって実質的に無色の状態から着色状態に変化することができ、そして成分としてタングステン、モリブデニウム、ニオブウム、バナジウム、及びチタニウムを含むグループから選ばれる。

この態様の詳細において、エレクトロクロミック金属酸化物はタングステントリオキサイドである。

本発明の他の態様において、導電性支持体上の多層におけるエレクトロクロミック物質を閉じこめた表面の作成方法は、少なくとも1つのレドックス状態において導電性であるエレクトロクロミック金属酸化物の層を前記の導電性支持体上に沈着させ、そしてその後にイオンの導電性の溶液中で前記の金属酸化物層上にポリマー性エレクトロクロミック物質を電着させる工程を含むものである。

この態様の詳細において、エレクトロクロミック金属酸化物は還元で実質的に無色の状態から着色した状態に変化することができ、そして成分としてタングステン、モリブデニウム、ニオブウム、バナジウム、及びチタニウムのグループから選ばれる金属を含むものである。

この態様の更なる詳細において、ポリマー性エレクトロクロミック物質は、少なくとも1つの第4級窒素原子基を含むヘテロ芳香族の物質である。この例としては、4, 4'-ビピリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレ

ン、及び3, 7-ジアザフルオレンがある。

この態様の更なる詳細においては、前記のヘテロ芳香族の物質は融解芳香族環のポリアロマティックの系である。

この態様のなお更なる詳細においては、前記の融解芳香族環ポリアロマティックの系は、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレン、及び2, 9-ジアザペロピレンのグループから選ばれる。

この態様の更なる詳細において、イオンの導電性の溶液は、水性で約5~9の範囲のpHに調節されている。

この態様の更なる詳細において、イオンの導電性の溶液は、約7の範囲のpHに調節されている。

本発明の他の態様において、自己-駆動そして自己-調節するエレクトロクロミックデバイスは、少なくとも部分的に透過性のエレクトロクロミックなパネル、及び光起電力セルから成るものであり、前記の光起電力セルは前記のパネルの反対側に、予期される光源からそして予期される光源面に配置されており、前記光起電力セルは電氣的に前記エレクトロクロミックパネルに、前記の光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミックパネルの着色の程度を増加し、これにより前記パネルを通して光起電力セル上に通過する光の量が減少するような方法で電氣的に接続されている。

図面の簡単な説明

これらの目的、及び当業者らに明白な他の目的は、本発明の好ましい態様に従って達成される。

図1は、発明の好ましい態様に従った補足し合うエレクトロクロミック体系を用いて組み立てられた、エレクトロクロミックデバイスの図式的な断面図である。

。

図2は、ポリピロール-プルッシャンブルー複合物 (PP-PB) で誘導されたPt電極の走査型電子顕微鏡である。 $\Gamma_{PP} = 0.81 \text{ mC/cm}^2$ 、 $\Gamma_{PP-PB} = 3.34 \text{ mC/cm}^2$

図3は、Pt/PP-PB電極のオージェ分光法による調査である。 $\Gamma_{PP} = 0.34 \text{ mC/cm}^2$ 図3Aは清浄なPP-PB表面の最初の調査スペクトルである。

図

3Bは深さプロフィルの間に取った0.7分スパッタリング後の調査スペクトルである；図3Cは深さプロフィルである；Ar⁺スパッタリング時間の関数としてオージェ強度を示す。

図4A、及び図4Bは、プルッシャンブルーを装填する前後のポリピロールの代表的なCVsである。図4Bは0.5M K₂SO₄水溶液中のポリピロールを表す。 $\Gamma_{PP} = 0.71 \text{ mC/cm}^2$ 、 $\Gamma_{PP-PB} = 7.48 \text{ mC/cm}^2$ 、フィルム厚 = 3,000 Å；挿入(a)：陽極のピーク電流対走査速度の平方根、挿入(b)：PP-PB対PT上のPBの相対サイクルライフタイム。図4Bは1.0MのNaClO₄/CH₃CN中のポリピロールを表す。 $\Gamma_{PP} = 0.39 \text{ mC/cm}^2$ 、 $\Gamma_{PP-PB} = 4.22 \text{ mC/cm}^2$ 。

挿入図は陽極ピーク電流対同一電極に対する走査速度を示す。

図5A及び5Bは、Ar脱気した0.5M K₂SO₄水溶液中のPt金属箔 (12.9 cm²) 電極上のビオロゲン (viologen) ポリマーフィルム、P(BPQ²⁺) の記号で示す、の電気化学特性を表す。図5Aは、周期的なボルタンメトリーを表し、 $\Gamma_{P(BPQ^{2+})} = 0.50 \text{ mC/cm}^2$ ；図5Bは第1の陰極波長ピーク電流の走査速度依存性を表し、 $\Gamma_{P(BPQ^{2+})} = 0.52 \text{ mC/cm}^2$ 。

図6は、0.5M K₂SO₄水溶液中のPP-PB及びP(BPQ²⁺)の相対的な分光電気-化学を表し； $\Gamma_{PP-PB} = 6.95 \text{ mC/cm}^2$ 、フィルム厚 = 3,000 オングストローム； $\Gamma_{P(BPQ^{2+})} = 1.86 \text{ mC/cm}^2$ 、フィルム厚 = 2,500 オングストローム。示されている電圧はAg/AgClの対照電極のボルトである。

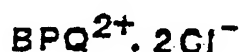
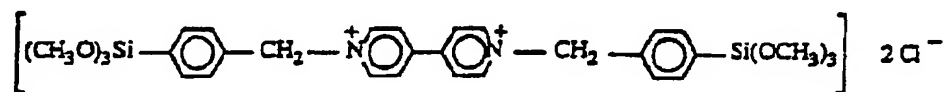
図7Aは、15% (重量/容積) PVP、0.2M K₂SO₄電解質水溶液中のPt (B cm²)、及びITO (3.4 cm²) 電極のCVsを表す (各々点線及び

クロクロミック物質 20 が、ガラスの支持体 30 の上にある 1 つの電極 25 上の表面に閉じこめられている。もしエレクトロクロミックデバイスが透過性であるなら、1 つの電極 25 は好ましくは ITO 塗布のような透明電極である。もしエレクトロクロミックデバイスが反射タイプ（即ち、鏡）であるなら、電極の 1 つ（25'）は好ましくは Pt 塗布されている。

酸化によって実質的に無色の状態から着色した状態に変化することができるエレクトロクロミック物質、20、及び還元によって実質的に無色の状態から着色した状態に変化することができるエレクトロクロミック物質、35、はお互いに物理的に分離されているが、イオンのには電解質 40 の手段によって連結されている。2 枚のガラス支持体 30 は、各々ガラス支持体 30 を保持するガスケット

45、各々のエレクトロクロミック物質、20 及び 35 と一緒に離れて配置されている。

還元によって実質的に無色の状態から着色した状態に変化することができるエレクトロクロミック物質 35 は、N, N'-ビス P-（トリメトキシシリル）ベンジル-4, 4'-ビピリジニウムジクロライド：

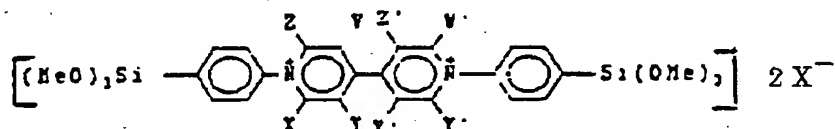


の還元性沈澱及び架橋を通して誘導されるビオロゲン (viologen) ポリマーである。

特に、N, N'-ビス P-（トリメトキシシリル）ベンジル-4, 4'-ビピリジニウムジクロライド、及び N, N'-ビス 3-（トリメトキシシリル）プロピル-4, 4'-ビピリジニウムジプロマイドは、還元によって実質的に無色の状態から着色した状態に変化することができるポリマーエレクトロクロミック物質として特別に有利であると信じられている。これらのポリマーはライトン (Wrighton) のビオロゲンポリマー (viologen polymers) として引用され、そして米国特許第 4, 473, 695 号に記載されている。

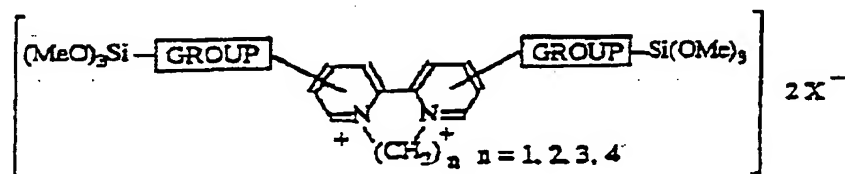
ビオロゲンポリマーの代わりに、少なくとも1つの第4級窒素原子基を含む他のヘテロ芳香族物質もまた用いることができる。好ましくは、第4級窒素原子基は、架橋のために少なくとも1つのトリメトキシ基を含有する。これはヘテロ芳香族物質の表面固定化及び接着性を改良している。

米国特許第4,473,695号に記載のライトン (Wrighton) のビオロゲンポリマー (viologen polymers) の類似物も本発明に使用することができ、これはライトンの特許に記載されているモノマー



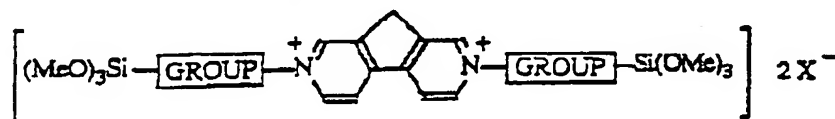
中の種々の基 (X, Y, W, Z, X', Y', W', Z') を水素原子で置換したものである。

加えるに、本発明においていくつかの他の窒素含有ヘテロ芳香族の系統を有利に用いることができることが認められている。これらは、2,2'-ビピリジン誘導体：



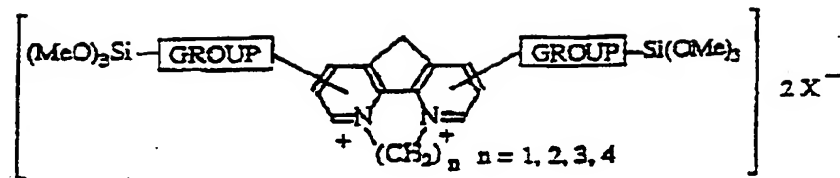
2-2' ビピリジン誘導体

4,9-ジアザフルオレン誘導体：



4,9-ジアザフルオレン誘導体

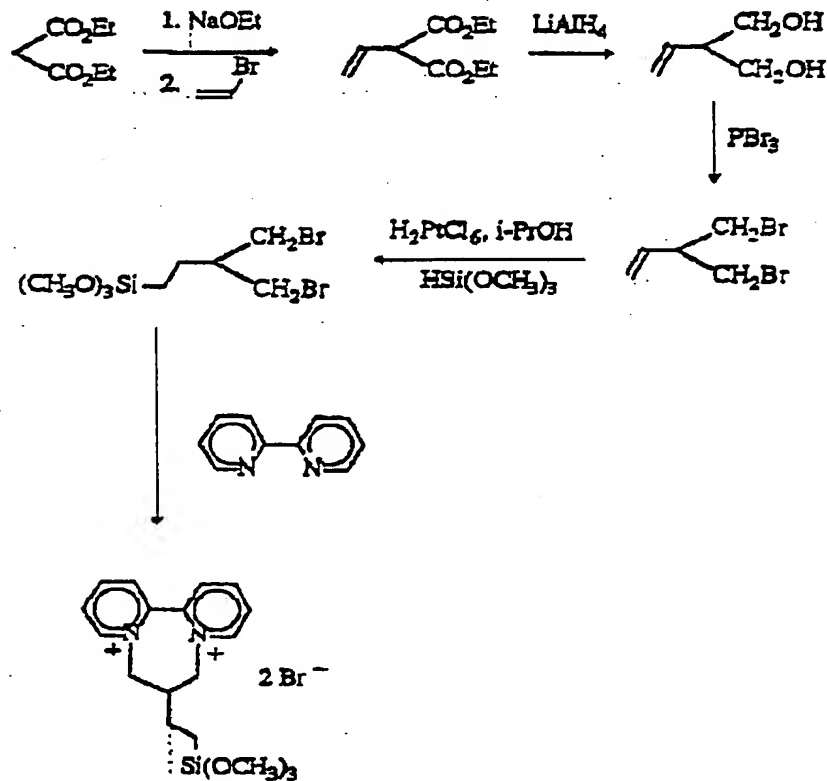
及び3,7-ジアザフルオレン誘導体：



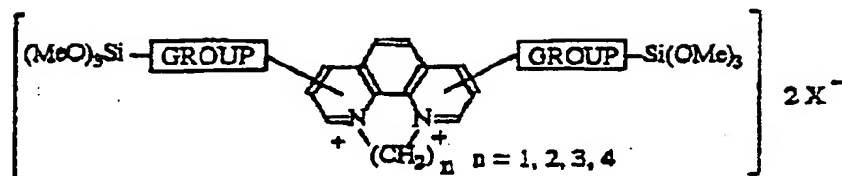
3, 7-ジアザフルオレン誘導体

が含まれる。

以下の記載は、重合することが可能であり-Si(OMe)₃官能性を通して電極表面に閉じこめられ、そして還元によって無色から赤に変色することができる2, 2'-ビピリジンモノマーの合成ルートである：

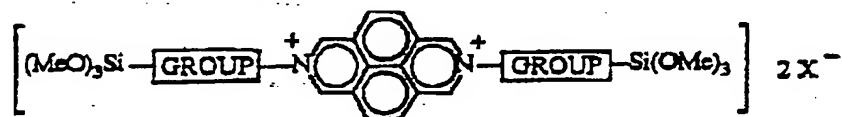


更に、本発明において、いくつかの融解芳香族環ポリアロマティックの系統が有利に用いることができることが認められている。これらはフェナントロリン誘導体：



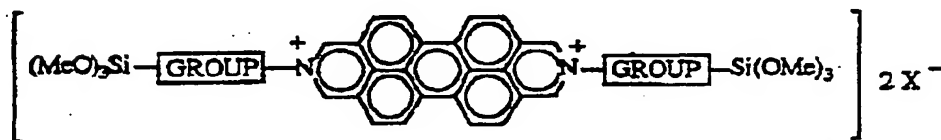
フェナントロリン誘導体

2, 7-ジアザピレン誘導体:



2, 7-ジアザピレン誘導体

及び2, 9-ジアザペロイレン誘導体:



2, 9-ジアザペロピレン誘導体

が含まれ、ここで GROUP は、芳香族または脂肪族鎖；（芳香族鎖はベンジ

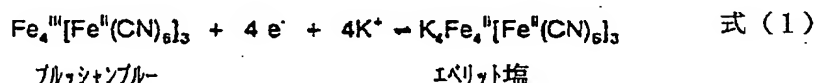
ル、ナフチル、アンチル基を含むがこれに限定されない）そして脂肪族鎖はC 2-C 20基を含むが限定されない）として定義される。これらのポリマーは、本発明の1つの態様である、金属酸化物／ポリマー層物質中においてP（BPQ²⁺）の代わりに用いることができる（後に記載）。

酸化によって実質的に無色の状態から着色状態に変化することができるエレクトロクロミック物質20は、好ましくは米国特許出願番号第717, 892号に開示されているようなポリピロール-プルッシュャンブルー（PP-BB）の複合体である。類似の望ましい特性を有するこの他の物質として、ポリアニリン、及びポリ（3-メチル）チオフェン類似物があり、同様に中性のpHで電解質水溶液中で非常に安定である。しかしながらPP-PB複合体の代わりに、プルッシュャンブルーのような金属塩単独も用いることができ、これは単独でまたは酸化によ

って実質的に無色の状態から着色状態に変化することができる他の酸化着色ポリマーエレクトロクロミック物質と複合させて用いることができる。

溶液において、 Fe^{3+} 及び $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ は1対1の錯体、 $\text{Fe}^{111} - \text{Fe}^{11}$ (CN)₆を形成し、これは容易に $\text{ca.} + 0.7 \text{ v s SCE}$ で還元し

得るように見えることは良く知られている。そのフェリシアニド錯体か、或いはまた Fe^{3+} の還元は、PBの電気化学的なプレーティングにおいて重要な工程であると思われる。このようなPBフィルムは：



に従って、可逆的に無色のエベリット塩 (Everitt's salt) に還元することができる。

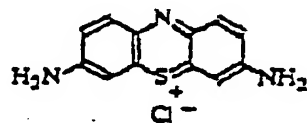
先のレドックス反応と関連した高いコントラストによって、PBフィルムはエレクトロクロミック及びホトエレクトロクロミックの応用分野に適当なものと考えられてきた。本発明の補足し合うエレクトロクロミックデバイスはプルッシュブルー単独でも、酸化で着色するという点では構築することができるけれども、このようなPBフィルムのサイクリングライフタイムは乏しいものであるということを経験している。

米国特許出願番号第717, 892号に開示しているように、この開示をここに参考として引用するが、もしPBがポリアニリン、ポリ(3-メチルチオフェン)、またはポリピロールのようなポリマー中に浸み込ませられるならば、エレクトロクロミック効果は損なわれず残ったままで、そのサイクリングライフタイムは劇的に増加する。

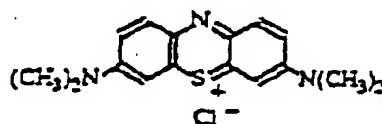
ポリピロールが有利である理由は、第1に得られたPP-PB複合体が中性のpHで水溶液に耐性がある点である。予期に反して、ポリアニリン-PB複合体は、例えば酸性のpHでのみ安定である。第2に、PP-PB複合体は還元状態においては殆ど無色であるのに、ポリ(3-メチル)チオフェン-PB複合体は、これは同様に中性pHで安定であるが、還元状態では赤である。それ故に、PP-PBの還元と酸化の状態の間の高いコントラストに欠けている。

加えるに、酸化で実質的に無色の状態から着色状態に変化することができるエレクトロクロミック物質20にたいし、ポリマー性エレクトロクロミック物質はもっぱら単独でまた用いられる。以下の3つの環の系統は良く知られた染料の基礎を構成している：

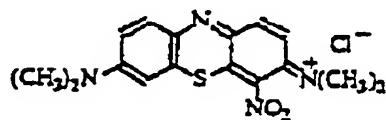
1.



チオニン及びその誘導体

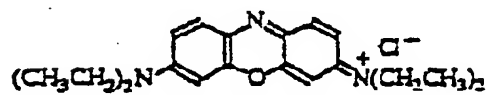


メチレンブルー



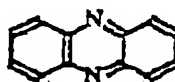
メチレングリーン

2.



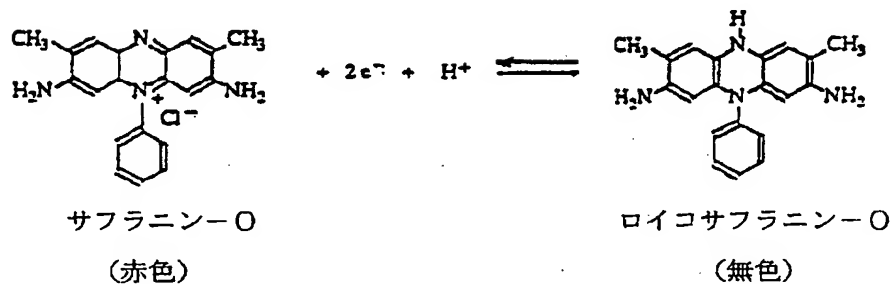
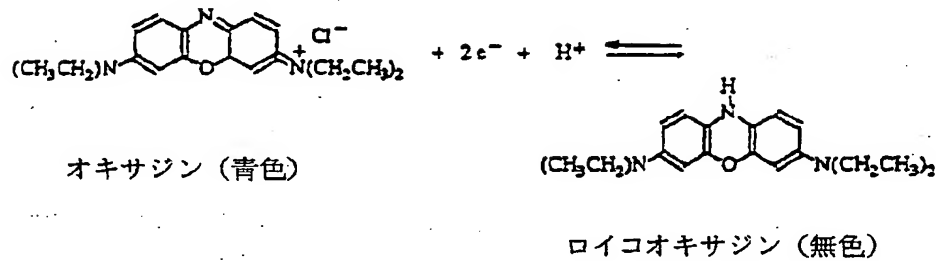
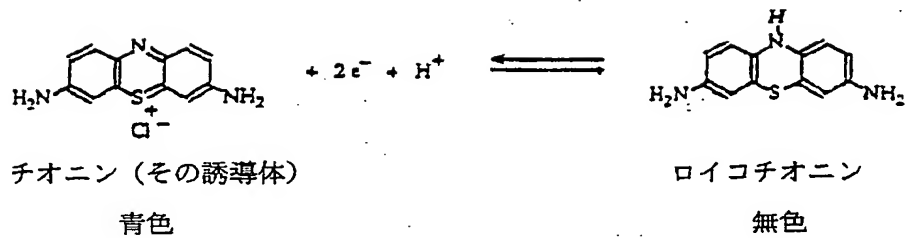
オキサジン

3.



フェナジン

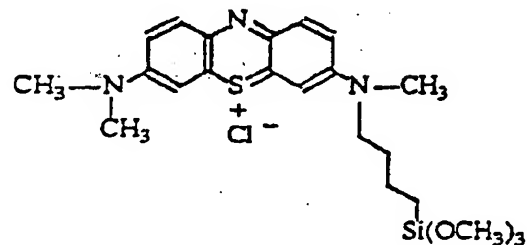
重要なことは、これらの染料がいずれも、酸化還元性 (redox active) であり、かつまたエレクトロクロミックであって、酸化されると、無色から数種の色（下記参照）を可逆的に発色することである：



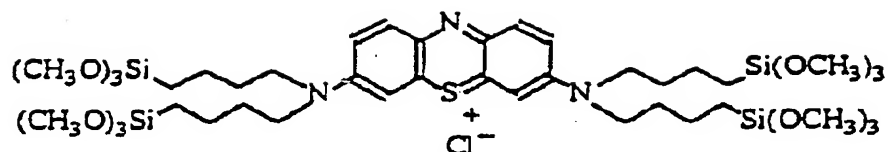
水性溶液中 ($\text{pH} \leq 4.0$) において、酸化された着色形態の、これらの染料はいずれも、太陽光に対して無期限に安定であるものと見做される。

これらの物質は、これらの系の全部にすでに存在するアミン官能性基に、アルコキシシリル基が導入されると、ジオロゲン (またはその他の本明細書に開示されている還元により発色する縮合芳香族環ポリ芳香族系の全部) と同様の様相で表面制限される。

一例として、下記のモノマーは、チオニン族の化合物から製造される：

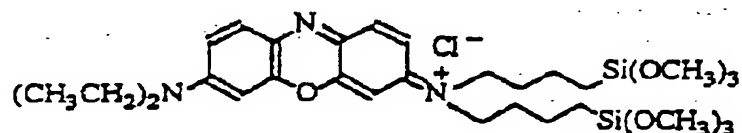


または

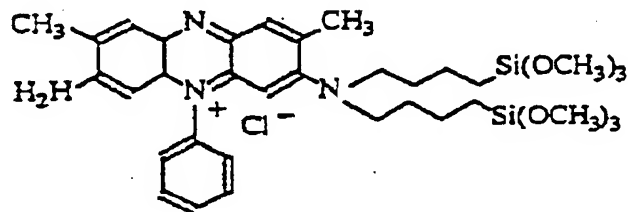


(両方ともに、メチレンブルー誘導体である)

同様に、下記のモノマーが、オキサジン族から製造される：

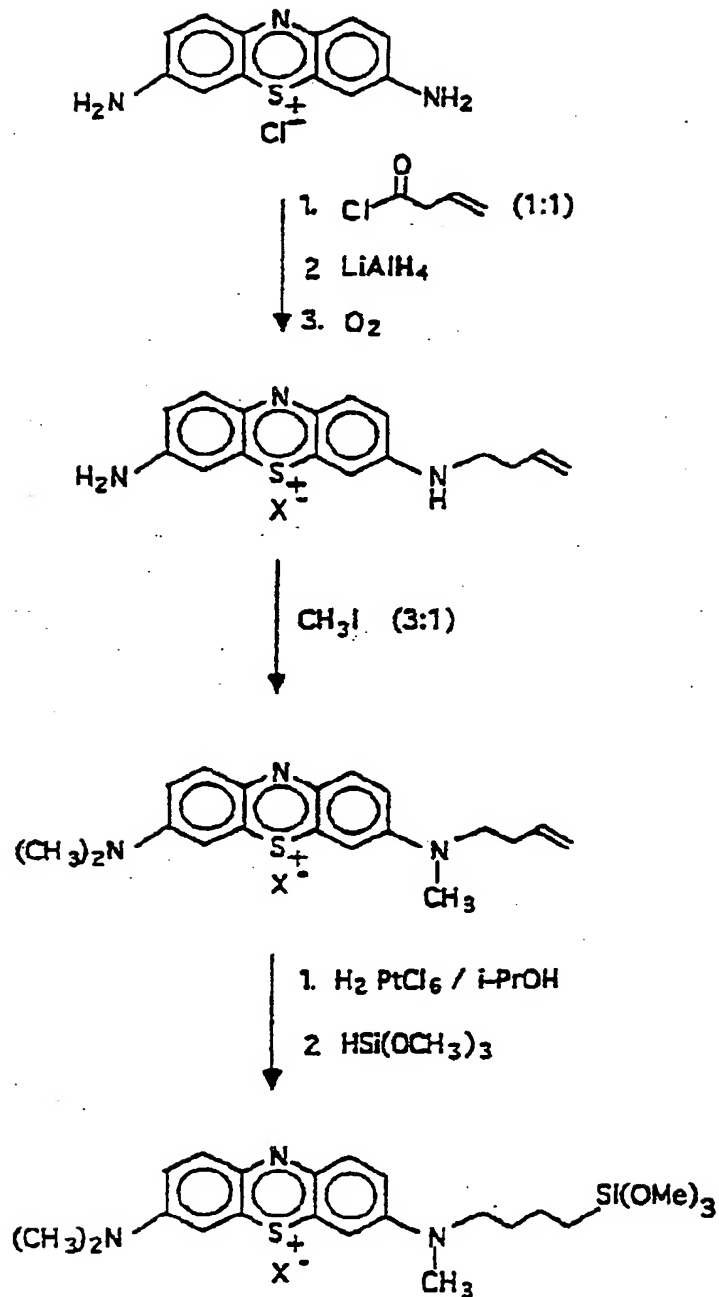


さらにまた、フェナジン族からは、下記のサフラニン-O（この化合物は、フェニルフェナジニウム塩である）モノマー誘導体が見做される：



前記モノマーはいずれも、Si(O Me)₃官能性基を介して重合することができ、酸化すると発色するポリマー物質を生成し、本発明のエレクトロクロミックデバイスで酸化発色側で赤色を発色することができる。

これらのモノマーは、以下に示す経路により合成することができる。一例として、このメチレンブルー誘導体は、下記の経路により合成することができる：



その他のモノマーも、同様の方法で合成することができる。

ポリビニルピロリドン (PVP) / K_2SO_4 の粘性の水性溶液を、電解質 4

0 として使用すると好ましい。しかしながら、その他の電解質も、エレクトロク

ロミック物質と適応性を有し、これらの物質もまた、使用することができる。

もう一種の粘性電解質は、ポリビニルアルコールに基づくものである。これらの電解質は両方ともに、0.5～1%（重量／容量）のカルボキシメチルセルロースの添加によって、ゲルに変換することができる。もう一つの可能性として、ゲル電解質を提供するカルボキシメチルセルロースのみを使用することもできる。下記の表に、本発明で有用な各種電解質を挙げる。

水性

増粘剤	代表的塩 (支持電解質)	pH範囲	電解質の形態
ポリビニルピロリドン（～15%）	K_2SO_4 または $KHSO_4$	0.7～7	粘性液体
ポリビニルアルコール（～20%）	K_2SO_4 または $KHSO_4$	0.7～7	粘性液体
ポリビニルピロリドン-カルボキシメチルセルロース	K_2SO_4 または $KHSO_4$	3.5～7	ゲル
ポリビニルアルコール-カルボキシメチルセルロース	K_2SO_4 または $KHSO_4$	3.5～7	ゲル
カルボキシメチルセルロース	K_2SO_4 または $KHSO_4$	3.5～7	ゲル
ポリビニルアルコール／ H_3PO_4	H_3PO_4	0.1	固体

非水性

ポリビニルピロリドン／ Liトリフレート

CH₃CNまたは (triflate)

CH₃(CH₂)₂CN NaClO₄ ギル

ポリビニルアルコール Liトリフレート

ル／CH₃CNまたは または

CH₃(CH₂)₂CN NaClO₄ ギル

ポリフォスファゼン Liトリフレート ギル

さらに多くの電解質を使用することができ、これらの全部が本発明の範囲に包含されることは、当業者に認識されるであろう。

本発明のエレクトロクロミック デバイスの好適具体例の組み立てに使用される材料および方法を以下で詳細に説明する。

B. 例1：バイオロゲンおよびPP-PBエレクトロクロミック デバイス

a. 材料、技術および装置

ピロール、K₃[Fe(CN)₆]、FeCl₃、K₂SO₄、K₂HPO₄、NaClO₄および無水CH₃CNは、アルドリッチ (Aldrich) から入手した。水性溶液はいずれも、17.8～18M ohm cmの抵抗率を有する脱イオン (DI) 水を使用して調製した。N, N'-ビス [p-(トリメトキシシリル) ベンジル] -4, 4'-ビピリジニウムクロライド (BPQ²⁺) は、刊行物に従い調製した。白金薄膜は、AESARから入手し、新しく調製したH₂O₂/H₂SO₄ (1:4, 容量/容量) 溶液中で洗浄し、次いで火炎処理した。ITOガラス (最大シート抵抗率: 5Ω/平方) は、メタバック社 (Metavac, Int. Flushing, N. Y.) から入手し、マイクロ洗浄溶液 [MICRO (登録商品名) Cleaning Solution] で洗浄した。p (BPQ²⁺) をITOガラスに電着しようとする場合には、KOH水溶液で処理し、1分後に、大量のDI水で洗浄した。生成するフィルムの電気化学的沈着および特徴確認はいずれも、PINE

RED 4 ビポテンシオスタットにより行った。溶液はいずれも、Ar 吹き込みにより脱気させた。電圧はいずれも、バイオアナリティカル システムズ (Bioanalytical Systems) から購入した Ag / AgCl 対照電極に対して、対照させた。

b. 酸化発色側における PP-PB 複合体の沈着

ポリピロールは、充分に確立されている刊行物記載の方法に従い、1.0 M NaClO₄ / CH₃CN 中のピロールの 0.2 M 溶液から電着させた。ポリアニリンおよびポリ(3-メチルチオフェン)と同様に、ポリピロールは、還元されると、絶縁体になり、Ag / AgCl に対して約 -0.1 V 以上で酸化されると、真に良好な導電体になる。

プルシアンブルーは、所望の被覆が得られるまで、50 mV / 秒において、ポリピロール被覆電極の電圧を +0.6 V から +0.35 V に循環させることによって、それぞれ 5 mM の K₃[Fe(CN)₆] および FeCl₃ を含有する 0.5 M 水性 K₂SO₄ 溶液から、ポリピロールフィルムに電着させた。明らかなように、Fe³⁺ および [Fe(CN)₆]³⁻ のどちらかを独立して、あるいは前記したような、これら 2 種の PB 前駆体から形成した 1 : 1 中性複合体は、ポリピロールフィルムの内側に拡散し、次いで効果的なマイクロワイヤーと同様に動作する、そのポリマー鎖の部位で還元させた。

c. 還元発色側における p(BPQ²⁺) の沈着

還元側で、BPQ²⁺ のポリマー、p(BPQ²⁺)、を、刊行物記載の方法から新しく逸脱した方法によって、Pt または ITO / ガラス電極上に電着させた。この刊行物記載の方法は、例えば米国特許第 4,473,697 号 [ライトン (Wrighton)] に詳述されており、この特許は ~10 の pH における BPQ²⁺ の沈着が記載されている。本発明においては、この方法を使用する代わりに、電極を、K₂HPO₄ により pH ~ 7 に調整された 0.5 M 水性 K₂SO₄ 中の ~5 mM 溶液中で、0.0 V から -0.75 V までの間において、100 mV / 秒で循環させた。このビオロゲンポリマーは、中性溶液から、非常に効果的に沈着させることができることが証明された。

d. 電解質の製造および特徴確認

電解質は、ポリビニルピロリドン15 g (PVP; 平均分子量: 360,000; シグマ [Sigma] から購入) を、沸騰させ、激しく攪拌しながら、蒸留水150 mlに、ゆっくり溶解することによって調製した。溶解が完了した後に、水を100 mlにまで蒸発させ、 $[K_2SO_4] = 0.2 M$ まで K_2SO_4 を添加した。この電解質の粘度は、小型試料アダプターを備えた、ブルックフィールド デジタル粘度計 (Brookfield Digital Viscometer)、モデル RVT DV-IIを用いて測定した。電解質の抵抗率の測定は、AC-インピーダンス技術により、PAR 273 ポテンシオスタットおよびPARモデル4852 ソフトウェア システム バージョン2.50を用いて行った。

e. エレクトロクロミック材料の分析技術

オージェ表面分析法 (Auger surface analysis) を行い、SEM写真を、フィジカル エレクトロニクス インダストリー モデル 590A スキャニング オージェ マイクロプローベ光度計 (Physical Electronics Industries Model 590A Scanning Auger Microprobe spectrometer) (SAM) を用いて得た。励起には、10 keV 電子ビームを使用し、シリンダー状ミラーアナライザー (CMA) を使用して、検出した。深さ方向断面測定に関しては、2 keV、 $40 \mu A / cm^2$ Ar^+ ビームを発射する示差-強制アルゴンイオン銃を用いて、スパッタリングを行った。オージェ用試料は先ず、0.5 M 水性 K_2SO_4 および $CH_3CN / 0.1 M NaClO_4$ の両方中で特徴確認した; これらは常時、 $Ag / AgCl$ に対して +0.5 V で、電位対照から隔離し、 CH_3CN により徹底的に洗浄し、少なくとも2時間 CH_3CN 中で放置し、引き続いて減圧乾燥させた。分析の前に行う不純物を除去するための、試料の簡単な表面スパッタリングは、2 keV、 $5.0 nA / cm^2$ Ar^+ ビームを用いて行った。

f. エレクトロクロミック デバイスの組み立て

エレクトロクロミック透過デバイスは、それらの4つの縁端の全部に沿って1/4 インチのバス棒 (bus-bar) を備えた2枚の4インチ×4インチITO ガラスプレートを用いて組み立てた。エレクトロクロミック反射デバイスは、 Cr / Pt でスパッタリングした4インチ×4インチのガラスプレートおよび1枚の上記4インチ×4インチのITO / ガラスプレートを用いて組み立てた。アドレス

ワイヤーは、各プレートの1縁端に固定し、バス棒および固定した連結器は両方ともに、エポキシを用いて絶縁した。

引き続き、上記したとおりに、これらの各プレート上にPP-PBおよびp(BPQ²⁺)をそれぞれ、電着させた。次いで、正方形のビトン(viton)ガスケット45[厚さ1/32インチ、マルコ ラバー(Marco rubber, North Andover, MA)から入手]を、p(BPQ²⁺)担持プレート上(p(BPQ²⁺)/ITO側上)のバス棒の頂上部に、このプレートをプレーンなガラスプレート側から見た時に、このガスケットがバス棒によって完全に隠されているようにして付ける。次いで、このガスケットとITOガラスプレートのp(BPQ²⁺)誘導体化表面とによって形成されている浅い容器を、電解質で満たす。

しばらくしてから、このPP-PB支持プレートを電気化学的に還元して、当該複合体を無色状態にする。この時点で、電解質で覆われているp(BPQ²⁺)プレートと脱色したPP-PB支持プレートとを、空気泡が電解質中に捕獲されないような方法で一緒に合わせる；過剰の電解質は縁端から拭き取り、次いでこのデバイスを迅速硬化性エポキシの層によりシールする。

g. エレクトロクロミック デバイスの説明および分析

分光電気化学的実験は、PC制御パーキン エルマー ラムダー6(Perkin Elmer Lambda-6)の2軸ビームUV-Vis. 分光光度計を使用して行った。組み立てた透過デバイスを、第一のビームの光路に直接配置し、一方ITOガラスの2枚のシートは、第二のビームの照射路に配置した。PP-PBまたはp(BPQ²⁺)誘導体化電極の分光電気化学的実験は、アルゴン脱気し、シールしたH-セルで行った。

4インチ×4インチの組み立てた反射デバイスおよび透過デバイスのスイッチング速度の測定は、Siホトダイオードを使用して、He-Neレーザーの反射ビームまたは透過ビームの各強度および電流の両方を監視しながら、電圧ステップを用いて行った。

1. PP-PB複合体フィルムの分析および説明

この複合体のSEM写真(図2)は、PBの微小顆粒が均一に埋め込まれている、むしろ滑らかな層を示している。

このPP-PB複合体フィルムのオージェスペクトル分析特性(図3)は、プルシアンブルーがポリピロール層の表面上に分離されているというよりはむしろ、この層の内側に分布していることを証明している。図3Cに示されている深さ方向様相から明らかなように、プルシアンブルーがらのFeシグナルは、この複合体の表面の下であって、それらのPBへの還元を生じさせる電圧の一掃によって途中で奪い取られる前の、このプルシアンブルー前駆体の平均拡散距離を多分反映している深さの地点で、最大にされる。

オージェ分析用PP-PBフィルムは先ず、0.5M水性 K_2SO_4 電解質中で、次いで1.0M $NaClO_4/CH_3CN$ 電解質中で順次、循環電圧測定によって特徴確認し、次いでこれらを常時、 $Ag/AgCl$ に対して0.5Vで、電圧対照から隔離し、PBが青色酸化形であることを確実にする。残留カリウムまたはナトリウムがこの複合体のオージェ分析では見られないという事実は(図3Aおよび3B)、プルシアンブルーがいわゆる「不溶性形態」、すなわち $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ として沈着しており、還元されると、可逆的に K^+ または Na^+ を獲得し、非水性電解質中で、エベリット(Everitt's)の塩またはエベリットの塩類縁体、 $Na_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ に変換されるという我々の結論を導く。

PP-PB複合体の循環電圧測定による特徴は、図4に示されている。図4Aの挿入部分(a)から見ることにできるように、このPP-PB複合体の酸化は、水性電解質中で拡散制御され、一方 CH_3CN 電解質中における同一酸化は電荷移動制御される(図4Bの挿入部分参照)。これは、単独でプルシアンブルーフィルムのパターンに従う挙動であり、PPフィルムの酸化還元反応が常時、電荷移動制御され、これによりプルシアンブルーは、単独速度制限因子として残されるという事実が考えられる場合に、予想されるべきことである。

図4Aの挿入部分(a)における線の勾配および特定のPP-PBフィルムの厚さから、水性 K^+ 電解質中におけるPP-PBフィルムの電荷移動に係わる拡散係数(D_{ct})は、ランドレスーセビック(Randles-Sevcik)方程式を用いて計算することができる。

この D_{ct} 値に係わる知識は相補性エレクトロクロミックプロトタイプデバ

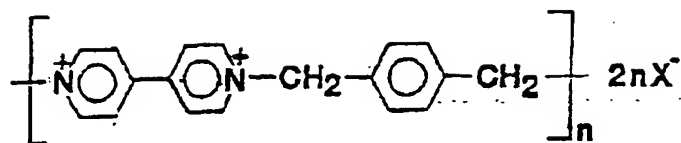
イスのスイッチング速度に関するある種の結論に到達させる。プロセス $PP-P$
 $E \cdots \rightarrow PP-PB$ の場合に、この $PP-PB$ フィルムの D_{ct} 値は、ほぼ $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{秒}$ である。この数値は、類似の電解質中における PB フィルムの
 $PE \cdots \rightarrow PB$ に係わる刊行物記載の数値よりも約1桁小さい。

さらにまた、4Aの挿入部分(b)は、同様の被覆度に関して、プルシアンプルーを単独で、電極に直接沈着させた場合に比較して、ポリマーマトリックスの酸化還元サイクルでは、さらに永続性であることを証明している。この事実に係わる理由は、このポリマーの窒素部位に対して PB ラテスの末端 $Fe(III)$ に若干の整合が生じ、この結果として、電極に対する PB の接着が増強されるためとすることができる。このような場合を仮定すると、ポリピロールの窒素電子は導電性に責任がある共有結合には無関係であることから、このポリマー骨格の酸化還元導電性物性からの利益は失われない。

2. $p(BPQ^{2+})$ フィルムの分析および説明

還元発色性のエレクトロクロミック物質の中で最も周知の非金属エレクトロクロミック物質は、メチルビオロゲン (MV^{2+} : N, N' -ジメチル-4, 4'-ビピリジニウム塩) である。 MV^{2+} から1個の電子が減少して得られる、青色ラディカル MV^+ の水溶液中における強力な吸光性および際立った安定性は、エレクトロクロミック用途に対して非常に魅力的であった。しかしながら、 MV^{2+} および MV^+ は両方ともに、水性電解質および慣用の非水性電解質の両方の中で、一般に非常に溶解性であることから、メチルビオロゲンを使用しては、溶液型のエレクトロクロミックデバイスを製造できるのみである。

表面制限「ビオロゲン」、すなわちジ四級化された4, 4'-ビピリジニウム塩に係わる初期の研究には、前記で説明したような沈殿型のエレクトロクロミックデバイスで使用された N, N' -ジヘプチル-4, 4'-ビピリジニウム塩が包含される。表面制限ビオロゲンに関するもう一つの研究には、ヨネンポリマー (ionene polymer) が包含される:



不幸なことに、これらのポリマーは、使用電解質中で小さい溶解度を有する以外に、電極表面に固定する手段を有しておらず、従ってこれらは短い循環寿命しか有していない。

このようなポリマーの電極に対する安定性の増加に係わる従来の方法において、このようなポリマーをポリ（スチレンスルホネート）と共沈殿させて、内部塩形のコポリマーフィルムが形成された。

電極表面にビオロゲンを制限するための非常に成功した方法が、ライトン (Wrighton) により開発され、米国特許第4, 473, 697号に記載されている。この方法では、トリメトキシシリル基をベースのビオロゲンモノマー中に導入する。このようなモノマーの1種がBPQ²⁺であり、この物質の構造は前記したとおりである。

BPQ²⁺は交差結合を形成する能力を有し、従って格別に不溶性になる。第二に、BPQ²⁺は-O-Si-O-架橋を経る共有結合の形成により電極表面に、それ自体で結合する能力を有する。

BPQ²⁺は米国特許第4, 473, 697号に記載の方法に従い製造し、本明細書において、p (BPQ²⁺) と称されているBPQ²⁺のポリマーフィルムを、本明細書に記載の新規pH~7法により、電極表面に沈着させた。p (BPQ²⁺)の電気分解中に、BPQ²⁺は1個の電子を失い、青色BPQ⁺を生成し、このBPQ⁺が電極上に沈着し、その-Si(OMe)₃官能性基の加水分解により交差結合する。

BPQ²⁺モノマーは、0.05~1.5Mの範囲の濃度および約5~9の範囲のpHのK₂SO₄水性溶液中でまた、本発明で使用できることに留意されるべきである。また、KH₂PO₄/K₂HPO₄緩衝液の代わりに、K₂SO₄、KCl、NaClもまた、前記濃度およびpH範囲で 사용할 ことができる。

図5は、0.5M水性K₂SO₄溶液中におけるp (BPQ²⁺)の代表的循環

ボルタンモグラム (voltammogram) を示している。最初の還元は青色 p (BPQ^{2+}) ラディカルを生成させ、一方第二の還元は中性キノイドを生じさせる。この中性キノイドは黄色であり、一般に水性溶液中で不安定である。第一の還元波は、刊行物の記載と一致して、電荷移動制御であることが見出だされる。重要なことは、このデータは、このフィルムが全く安定であることを示していることであり、このフィルムはCVの下で、 100 mV/秒 において、電荷の50%減少を伴い、400,000サイクル以上にわたり生き残る。その後でさえも、その反射光を変調させる視覚的識別能力は、最小限に侵害されるのみである。

図6では、酸化された状態(2カチオン)の p (BPQ^{2+}) および p (BPQ^+) の吸光スペクトルが、PP-PB複合体の各酸化状態および還元状態の吸光スペクトルと比較して示されている。 p (BPQ^{2+}) フィルムおよびPP-PBフィルムの両方の単位被覆あたりの示差吸光係数 ($\delta \epsilon_{\lambda}$) は、図6のデータから計算することができ、この計算では、先ずその発色状態と無色状態との間の各フィルムに係わる吸光値差 (ΔA_{λ}) を見出だし、次いでこの ΔA_{λ} 値をフィルム被覆度により割り算する ($\delta \epsilon_{\lambda} = \Delta A_{\lambda} / \gamma$)。この方法で、相当する最大吸収 ($\lambda = \lambda_{\max}$) において、 p (BPQ^{2+}) が、 $\delta \epsilon_{668} = 0.360\text{ cm}^2/\text{秒}$ でもって、光を変調させることが見出だされる。明らかなように、これは $\delta \epsilon_{667} = 0.129\text{ cm}^2/\text{秒}$ 効率でもって光を変調するPP-PBに比較して、より効果的である。

さらにまた、図4A、図5および図6から明らかなように、 p (BPQ^{2+}) およびPP-PBの両方を、それらの青色状態で同時に、強めるためには、これらを横切って0.6V以上大きい、1.3Vよりも小さい電圧を加えなければならない。1.3Vよりも大きい電圧が加えられた場合には、 p (BPQ^{2+}) は不安定なキノイド状態に強制的に変換されるので、これは避けなければならない。

3. PVPベース電解質の説明および分析

満足なエレクトロクロミック系は、その化学的修飾をとまなうことなく、種々の用途に適合しなければならない。従って、電解質に係わる望ましい物性には、無毒性および中性近くのpHが包含される。他方、デバイスのシーリングなどの実用的観点から、粘性液体状態(理想的にはゲル)の電解質の使用、または固形電

解質の使用が指示される。これは、このような電解質がまた、ラミネーターであって、実際に2個の電極と一緒に「結合」(gluing)させるからである。

本発明の好適態様においては、ポリビニルピロリドン(PVP)の15%(重量/容量)水溶液を、支持電解質としての0.2M K_2SO_4 とともに使用する。これは非常に粘性の非チキソトロピー性液体であって、興味深いことに、ニュートン流体に近い挙動を示す。この電解質の絶対粘度は、室温において10rpmで1500cPから、100rpmにおいて1340cPまで変化する(水の絶対粘度は1.0cPである)。この支持電解質は、プルシアンブルーの還元に必要なカリウムを含有していなければならない。純粋なPVPは無毒性であり、化学的に安定であり、かつまた電気化学的に不活性であることが見出だされている。

図7Aには、PVP電解質中のPtまたはITO電極に利用できる電圧ウィンドウが示されている。一方、図7Bには、1インチ×1インチのガラス/Cr/Pt電極からなり、PVPベースの電解質が充填されているセルのACインピーダンス応答が示されている。このPVPベースの電解質の抵抗率は、室温において $\sim 36 \times 10^3 \Omega/\text{cm}$ であり、一方相当する0.2M K_2SO_4 電解質の刊行物記載の抵抗率は、20℃において $28.8 \Omega/\text{cm}$ である。この0.2M K_2SO_4 電解質のPVPと一緒にする場合の抵抗率とPVPと一緒にではない場合の抵抗率との大きい差異は、PVP電解質のより大きい粘度に直接関係している。下記の方程式は、電解質のイオン抵抗率(ρ)と粘度(η)との間の関係を示すものである：

$$\rho = \left[F \sum_i \frac{z_i^2 e C_i}{6 \pi r_i} \right]^{-1} \times \eta$$

上記方程式に従い、ACインピーダンス抵抗率は、粘度データと内的に一致しているように見做される。すなわち、PVPベース電解質の抵抗率および粘度は、PVPが存在していない場合の相当する数値よりも約1300大きい。

g. 完成エレクトロクロミックデバイスの操作

2つの電極を横切る0.8～0.9Vバイアス電圧を加えると、このデバイスは無色から青色に変わる。図8は、このようなデバイスの写真である。図9には

図8のデバイスの吸光スペクトルが2個の電極を横切って加えられた電圧の関数として示されている。両方の電極が同時に発色したことが見出される。これは相補系から予想されるように、デバイス全体の吸光スペクトルは、2種の物質のそれぞれが重ね合わされた吸光スペクトルからなる。

前記したように、この発色に必要な電圧は、PP-PBの酸化波とp(PBQ²⁺)の還元波との間の電位差(対Ag/AgCl)にほぼ相当する。しかしながら、このデバイスの最大吸光値は~1.35のみであり、他方図6に関連して両電極の被覆を考慮すれば、予想される吸光値はより大きく、2.0付近であるべきである。PP-PBの酸化還元当量はp(PBQ²⁺)よりも3.7倍大きいことから、相補デバイスがその第一還元波によってのみで、p(PBQ²⁺)を担持できる電圧によって強化された場合には、PP-PB複合体は部分的にのみ酸化され、発色する。しかしながら、図8に示されているようなデバイスであって、図9の特性を有するデバイスは依然として、最大吸光の領域の光を~95%吸収する。PP-PBがp(PBQ²⁺)より大きい酸化還元当量を有するという事実によって、p(PBQ²⁺)の全部が、その単独還元状態になることが確実にされる。前記したように、p(PBQ²⁺)フィルムはPP-PBよりも強力に吸光することから、これは望ましいことである。対応する物質のバランスが正しい場合には、p(PBQ²⁺)は十分に発色しなくてもよく、あるいはこれが強制された場合には、必要な電荷を補償するために、電解質の若干の酸化的分解が、PP-PB電極で生じる。

図10には、本発明のエレクトロクロミックデバイスのスイッチング速度の決定に有用な代表的データが示されている。明白なように、反射デバイス(電極の一方がPtである)は透過デバイス(両電極がITOである)よりも迅速に切り換わる。図10のデータは、非常に重要なスイッチング速度制限因子が電極の抵抗率であることを示唆している。実際に、電極が全く抵抗性でなかった場合には、4インチ×4インチ×1/32インチのデバイスには、 $\gamma = RC \leq 0.1$ 秒を加えなければならない。この数値は、代表的二層キャパシタンスとして、 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ を、およびまた $\sim 36 \times 10^3 \Omega/\text{cm}$ であることが見出だされている電解質の抵抗率を用いて計算される。さらにまた、アインスタインスモルコフ

スキイ (Einstein-Smolukowski) の関係、すなわち (フィルム厚さ) = $[2 D_c \tau t]^{1/2}$ を使用して、遅い方のエレクトロクロミック物質の $\sim 0.25 \mu\text{m}$ 厚さのフィルム (これは PP-PB 複合体である) は約 2.8 秒の時点 t で帯電させるべきである。この時点で、このデバイスのスイッチング速度を 2.8 秒よりも長くする、唯一の他のスイッチング速度制限因子は、このセルの RC 時間定数を増加させる電極抵抗率である。しかしながら、このデバイスの証明されたスイッチング速度は依然として、表面制限金属酸化物または溶液型エレクトロクロミック物質に基づく、刊行物に報告されている小型でさえあるデバイスにおけるものよりも迅速である。

B. 新規エレクトロクロミックポリマー／酸化還元導電性酸化物層状材料の製造および特徴確認

a. 還元発色 p (PBQ²⁺) / WO₃ 二層状エレクトロクロミック材料

本発明による改良態様において、新規な二層エレクトロクロミック材料が開発された。この二層エレクトロクロミック材料は、その酸化還元状態の少なくとも一方において導電性である金属酸化物および電着させたエレクトロクロミックポリマーの被覆を使用するものである。選択した金属酸化物およびポリマーに依存して、この新規二層材料は、エレクトロクロミックデバイスの還元発色側または酸化発色側のどちらかに使用することができる。

具体例として、本発明の一態様では、還元発色側に金属酸化物 WO₃ を使用し、そしてその上に、ポリマーとして p (PBQ²⁺) を電着させる。

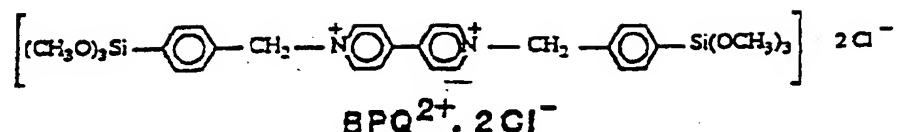
前記したように、WO₃ フィルムは電極上で、いわゆるタングステンベンゼンを生成する。このタングステンベンゼンは青色であって、導電性である：



この還元は、水性電解質中で固定 pH における、M⁺ および e⁻ の両方の利用可能性および捕獲に依存する。還元状態の WO₃ は、ある電圧しきい値以下で導電性物体として動作する。

WO₃ が、下記の N, N' -ビス [p - (トリメトキシシリル) ベンジル] - 4, 4' -ビピリジニウムジクロライド (PBQ²⁺ · 2Cl) から誘導されるポリマーの電着に有効な電極として使用することができることが、本発明によって

開示された：



この新規な二層エレクトロクロミック材料は、より大きい耐久性を有し、かつまた未誘導体化WO₃に比較して、際立った二段階エレクトロクロミック効果を示すことが見出された。

C. 例2：還元発色側用の p (PBQ²⁺) / WO₃ 層エレクトロクロミック材料

ITOガラス（最大シート抵抗率：12Ω/平方）は、ドネリイ社 (Donnelly, Corp., Holland, MI) から購入し、マイクロ (MICRO) 洗浄溶液、脱イオン水、およびエタノールにより順次洗浄した。このITOガラスの最終洗浄は、WO₃を沈着させる直前に、酸素プラズマによって行った；WO₃標的を、刊行物記載の方法に従い、Ar/O₂プラズマ中でrfスパッタリングした。

N, N'-ビス [p-(トリメトキシシリル) ベンジル] -4, 4'-ビピリジニウムジクロライド (PBQ²⁺ · 2Cl) はまた、周知の方法に従い製造した。

次いで、PBQ²⁺のポリマー、すなわち p (PBQ²⁺) を、上記例1に記載の新規中性pH電着法を用いて、WO₃電極の頂上部に沈着させた。スパッタリングしたWO₃は、非常に酸性から中程度の塩基性まで変化するpHにおける電気化学的サイクルでは十分に安定であるが、p (PBQ²⁺) の沈着に慣用のpH10の溶液に長時間さらすことができないことから、この方法は、この場合に特に有利である。この場合には、pH~7に調節した0.5M K₂SO₄中のPBQ²⁺の~3mM溶液を使用した。

CV実験は、PINE インストルメント ビポテンシオスタット (PINE Instruments bipotentiostat)、またはEG&G PAR273ポテンシオスタットのどちらかを使用することによって行った。フィルム厚さは、スローン デクタク (Slaon Dektak) IIプロフィロメーター (profilometer) により測定した。分光電気化学的実験は、Arにより脱気し、次いでシールしたH-セルで行った。

た。

吸光スペクトルは、PC制御パーキン エルマー ラムダー 6 (Perkin Elmer Lambda-6) 分光光度計により読み取った。X-線装置分析は、1, 254 eVで $\text{Mg K}\alpha$ 源を備えた、フィジカル エレクトロニクス (Physical Electronics) モデル 548 アガール/ESCA 分光光度計およびパーキン エルマー シリンダー型ミラー アナライザーにより行った。図11には、 WO_3/ITO 表面に沈着させた $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})$ のCVが示されている。

図12は、ITOガラス上の $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})/\text{WO}_3$ 二層状フィルムのSEM写真を示すものである。ここで見ることにできるように、 $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})$ は WO_3 の頂上部に厚く、一定の層として沈着されている。

電気化学的実験を行い、 WO_3 フィルムがピンホールを有していないことを確認した。図13Aには、 WO_3 の頂上部に配置されている $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})$ の代表的～3, 500 オングストローム厚さの層を示している。また、図13Bには、同一層状電極の表面のXPS分析が示されており、 $\text{p}[(\text{PBQ}^{2+}) \cdot \text{SO}_4^{2-}]$ に相当する要素を独占的に見ることができることを証明している。図13Cは $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})$ 沈着溶液中に浸したが、いかなる電荷も加えられていない WO_3 フィルムのXPS分析を示している。この WO_3 フィルムは、図13Aおよび図13Bの実験に使用した WO_3 フィルムと同一バッチに属するものである。 $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})$ プレート形成溶液中に WO_3 電極を単純に浸すのみで、若干の $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})$ が WO_3 の表面に吸着されるということに注目することは興味深いことである。しかしながら、安定であって、強力に接着する、約2000 オングストロームまたはそれ以上の範囲の厚く、制御された $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})$ 層を電気化学的手段によってのみで沈着させることができる。

WO_3 フィルム単独および $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})$ フィルム単独の場合に比較した、 $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})/\text{WO}_3$ フィルムの電気化学的特徴は、図14に示されている。この $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})/\text{WO}_3$ 層状材料のCVは、 $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})$ および WO_3 の両方の特徴を示す。反復電圧循環すると、この $\text{p}(\text{PBQ}^{2+})/\text{WO}_3$ 電極のCVは、その上に WO_3 のみを有する電極のCVの下における電荷よりも、よりゆっく

りと減衰することが見出された。

図15は、 $p(PBQ^{2+})$ および WO_3 の、それらの酸化形態および還元形態

の吸光スペクトル(図15A)、およびまたこの二層状材料の吸光スペクトル(図15B)を示している。二層構造体が、基本的に2種の各電気化学的物質それぞれの吸光スペクトルの合計である、吸光スペクトルを示すことを見ることができ。—600mV. $Ag/AgCl$ において、この $p(PBQ^{2+})/WO_3$ フィルムは、深く、審美的に美しい青色を示し、エレクトロクロミックデバイスに重要な用途を有する。

別種の酸化還元性または酸化還元導電性ポリマーをメッキするための電極として、別種の酸化還元導電性酸化物を、 WO_3 と同様な方法で 사용할ことができた。例えば、本発明において、 $p(PBQ^{2+})$ は Nb_2O_5 フィルム上に同様に成功裏に電気メッキすることができることが挙げられる。その上にビオロゲンまたは別種のビオロゲン類縁体を電着させることができる、その他の還元的に発色する、導電性金属酸化物もまた、本発明の層状材料の形成に使用することができる。これらの例には、例えば MoO_3 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 ReO_3 およびこれらの混合物がある。

D. 酸化発色性金属酸化物／ポリマー二層材料

酸化的発色性側に、本発明の金属酸化物上に沈着させた導電性または酸化還元性ポリマーとともに、金属酸化物の層状複合体材料を使用することもできる。これらには、酸化イリジウム、酸化ロジウム、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化ルテニウムなどが包含される。この場合には、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフランなどの導電性ポリマーを、それらを保護するための酸化発色性金属酸化物上に電気メッキして、本発明の金属酸化物／ポリマー層状材料の形成に使用することができる。これらの導電性ポリマーフィルムにまたプルシアンブルーを添加すると、前記したPP-PB複合材料と同様の様相で、際立ったエレクトロクロミズムが得られる。

E. 2層状の材料に関する応用

エレクトロクロミックに対する容易に理解できる応用の他に、この類の2層材

料のその他の可能性のある応用はセンサーにある。たとえば、メチルビオロゲン
は周知のレドックス仲介剤 (redox mediator) である。p (BPQ²⁺) はWO₃
の導電性状態と絶縁性状態の間の、そして或る種のアナライト (analytes) の間
の、

レドックス反応を仲介することができると考えられる。

エレクトロクロミックシステムにおいては、可視スペクトル中により一様に分
布された吸光度が望ましい。従って、分光分析的にも相補性である、ポリマーの
エレクトロクロミック物質はやはり本発明の範囲に包含されるものである。

加えて、PP-PB複合物のスイッチングは (たとえば図4Aと図4Bの中の
挿入図を比較すると) 或る種の非水性電解液中での方が速いと予想される。従っ
て、PP-PBをp (BPQ²⁺) および非水性電解液と一緒に使用することは高
解像力のディスプレイのためには理想的に適しており、そこでは、充電率 (refr
esh rate) がスイッチング速度要件を支配する。

前述のものはエレクトロクロミックポリマーおよびpH7の粘稠な水性電解液に
基づく相補性エレクトロクロミックシステムを説明した。材料の耐久性、並びに
、集成デバイスの色強度、電力要件およびスイッチング速度は、幾つかの実際の
応用にとって非常に満足なものである。

F. 光ボルタ電池で電力を供給し自己変調するエレクトロクロミックデバイス

本発明のエレクトロクロミックデバイスは光ボルタ電池を使用して電力を供給
できることが発見された。この構成は図16A、図16B、図17A、図17B
、図18Aおよび図18Bに描写されている。

光起電力セルはp-n接合であり、それは光照射されたときに電力を発生する
(シリコン電池の場合には0.5Vまで)。直列の2個のシリコン電池205は
、p (BPQ²⁺) /PP-PB系のデバイスを発色させるのに丁度必要なもので
ある約1.0Vを発生する。

図16Aでは、エレクトロクロミックデバイス100は脱色状態にあり、そし
て光が光起電力セル205に当たり始めたところである。短時間の後に、図16
Bに描写されているように、エレクトロクロミックデバイスは充電され、そして

両方のエレクトロクロミック材料は着色状態にある。

光照射が中止されたとき、2個の光起電力セル205は、それら自身で順方向にバイアスされた状態になる正規のダイオードとして作用する。従って、エレクトロクロミックデバイスは本質的に「短絡」されている。非照射状態の開始は図17Aに描写されている。短時間の後に、図17Bに描写されているように、エ

レクトロクロミックデバイス100は光起電力セル205の中を流れる逆電流によって「放電」して無色状態になる。

光起電力セル205は、図18Aおよび図18Bに描写されているように、エレクトロクロミックデバイスの背後に好ましく配置される（すなわち、パネルの、予想される光の源とは反対側の面に、そしてエレクトロクロミックデバイスの少なくとも部分的には透過性である領域を通る予想される光の源に対面するように、配置される）。この仕方で、光起電力セル205からの増加した電気出力が前記エレクトロクロミックデバイスの着色度を増加させることを導く。光起電力セル205がエレクトロクロミックデバイス100の背後にあるので、セルに当たる光はエレクトロクロミック材料を通過しなければならない。前記エレクトロクロミックデバイスの着色度が増加すると、光起電力セル205上の光強度は減少し、そして光起電力セルからの出力も減少し、それはエレクトロクロミック材料の着色度を減少させることを導く。図18Aは、光が光起電力セルに当たり始めたところであるが、まだエレクトロクロミックデバイスが実質的に着色していない状態を描写している。光が光起電力セル205に電流を出させると、着色が増加する。このことはエレクトロクロミック材料を通過する光の強度を減少させ、ついには、着色度は光照射された太陽電池によって与えられる電荷によって自動的に均衡がとれるまでになる。この方法では、光起電力セルによって電力を供給されるエレクトロクロミックセルは自己発電性であるばかりでなく、複雑な電極制御の必要なしでフィードバック方式によって着色度が簡単に制御されるので周囲光条件に対して自動的に自己調節性でもある。図18Bは光強度に依存した部分着色の平衡状態に達した後のエレクトロクロミックデバイスを描写している。かかる自己発電性かつ自己変調性のエレクトロクロミックデバイスは、窓、天

窓、サングラス、自動車の窓およびフロントガラス、自動車のミラー、およびその他の、エレクトロクロミックデバイスの着色度の自動変調を望まれる用途に使用することができる。

G. 本発明によるエレクトロクロミックデバイスの用途

本発明の新規な、電極表面に閉じ込めたポリマー系エレクトロクロミックデバイスは光変調が望まれる様々な実用的用途において大いに有益である。これらは

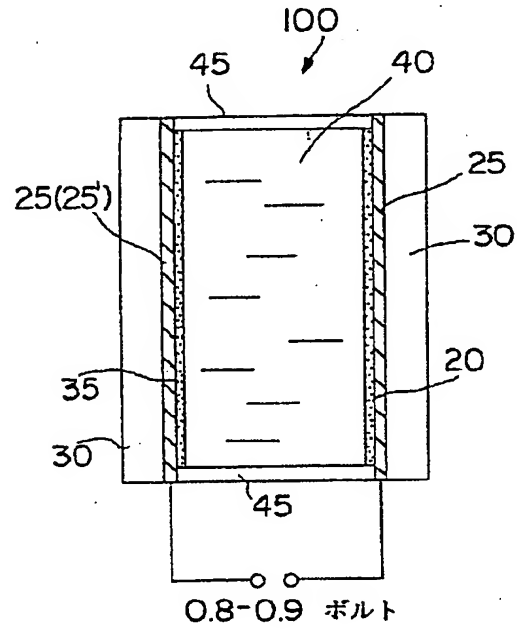
たとえば、クロック、ウォッチ、コンピューターモニター、アウトドアの表示および広報板、周期的に変わる情報標識（たとえば、駅の）およびその他のディスプレイのための、文字や数字の表示を包含する。かかる表示の用途における実際の使用は本発明によるエレクトロクロミックデバイスの大いに改良されたサイクル寿命によって非常に助けられる。加えて、本発明のエレクトロクロミックデバイスの重要な用途は、たとえば、（或る種の自動車のバックミラーに使用されるような）可変反射率のミラー、サングラス、自動車のフロントガラス、サンルーフ、建物の窓、等々における光変調である。建物の窓に使用して窓から入る太陽光の量を減少させることによって空調の必要性を軽減することは重要な用途である。何故ならば、空調に使用されるエネルギーの大きな部分は窓から入る太陽光による熱獲得を打ち消すために使用されるからである。

本発明の特定の態様について詳細に説明したが、ここに示され記載されている態様に対して様々な変形および変更が本発明の範囲内で可能であることは当業者には明らかであろう。本発明の範囲は請求の範囲によって決定されるものである。

。

【図1】

図1



【図2】

図2



【図3】

図3A

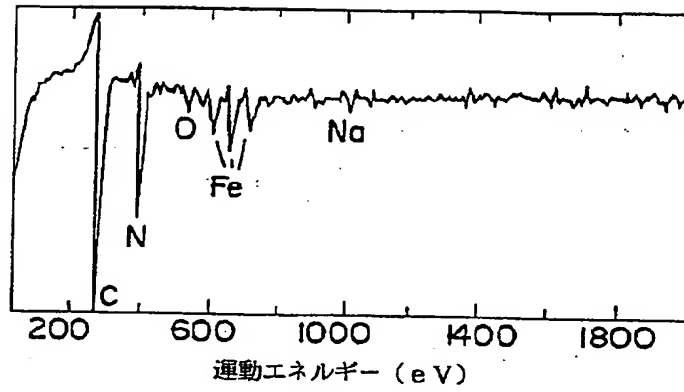


図3B

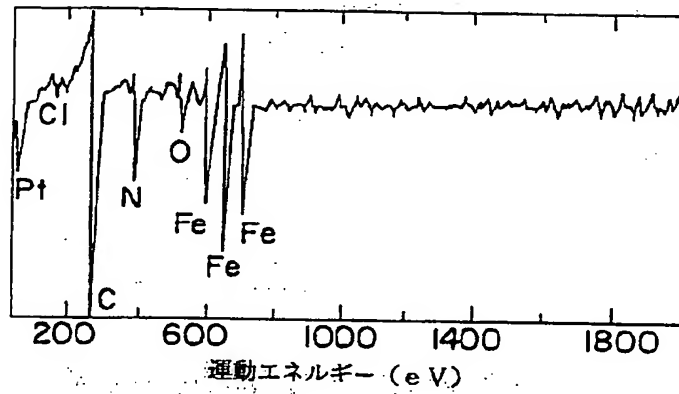
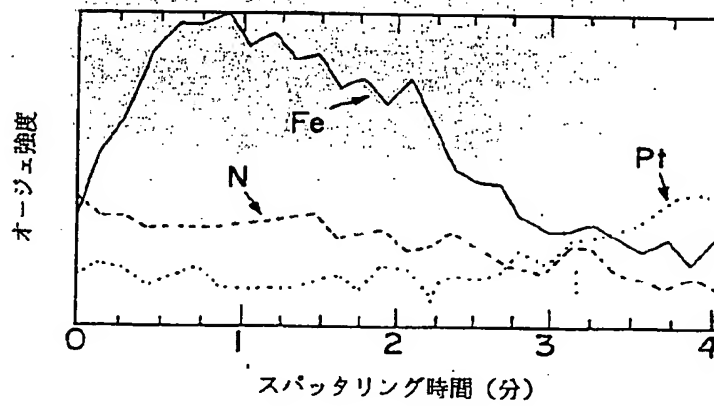
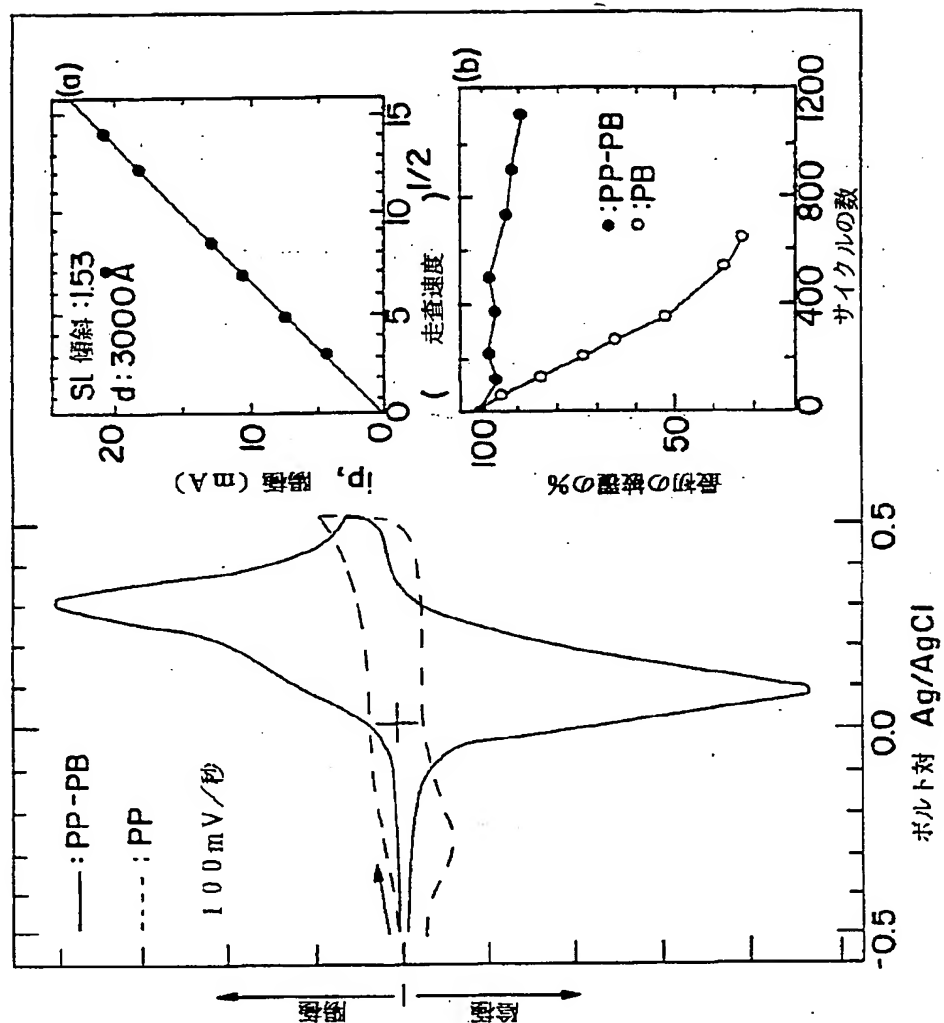


図3C



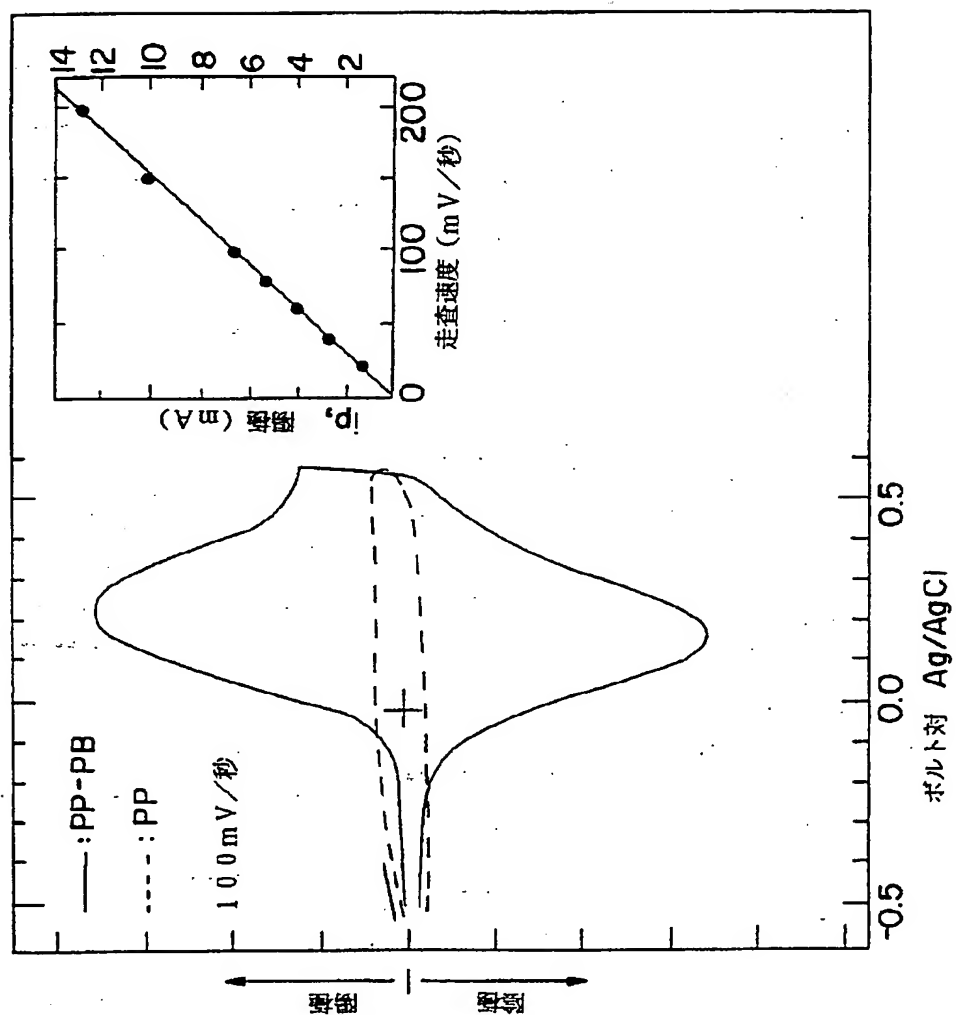
【図4】

図4A



【図4】

図4B



【図5】

図5 A

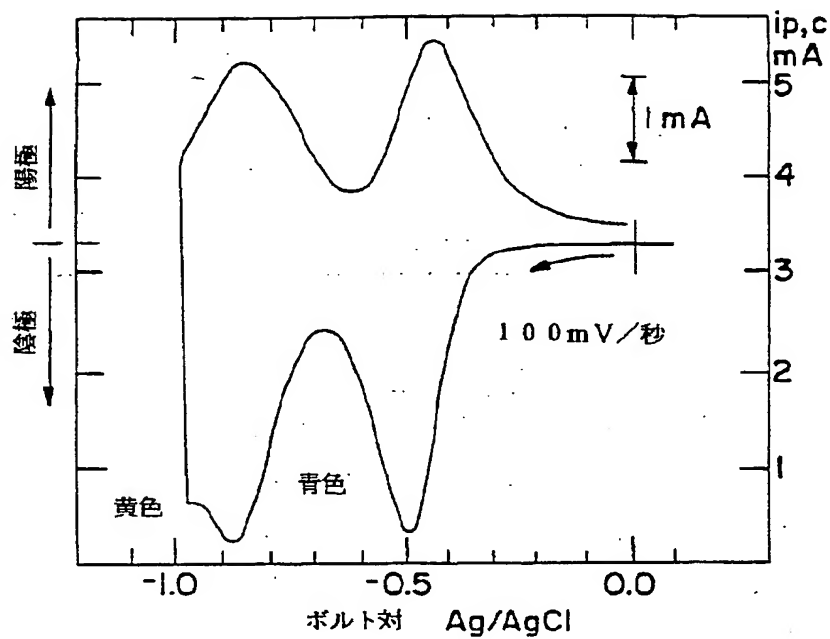
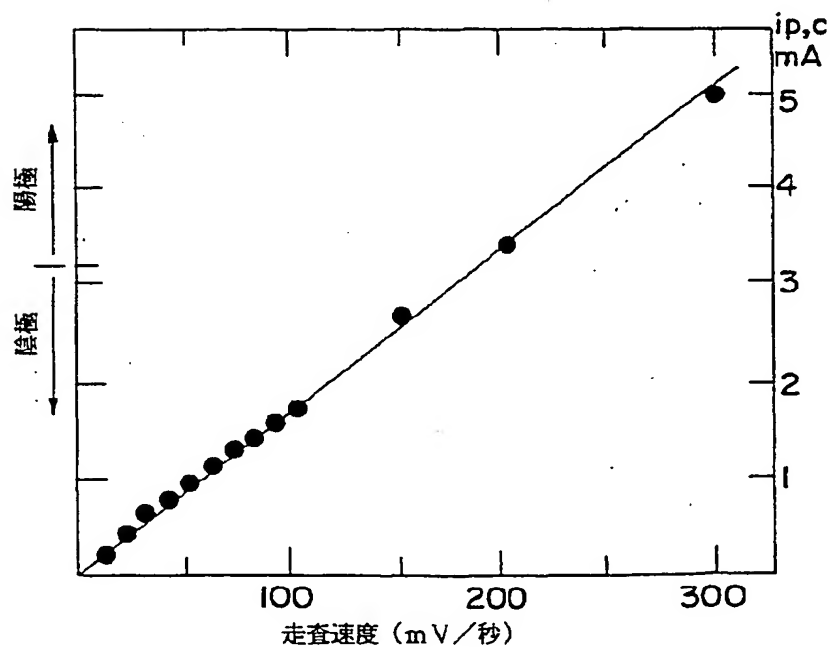
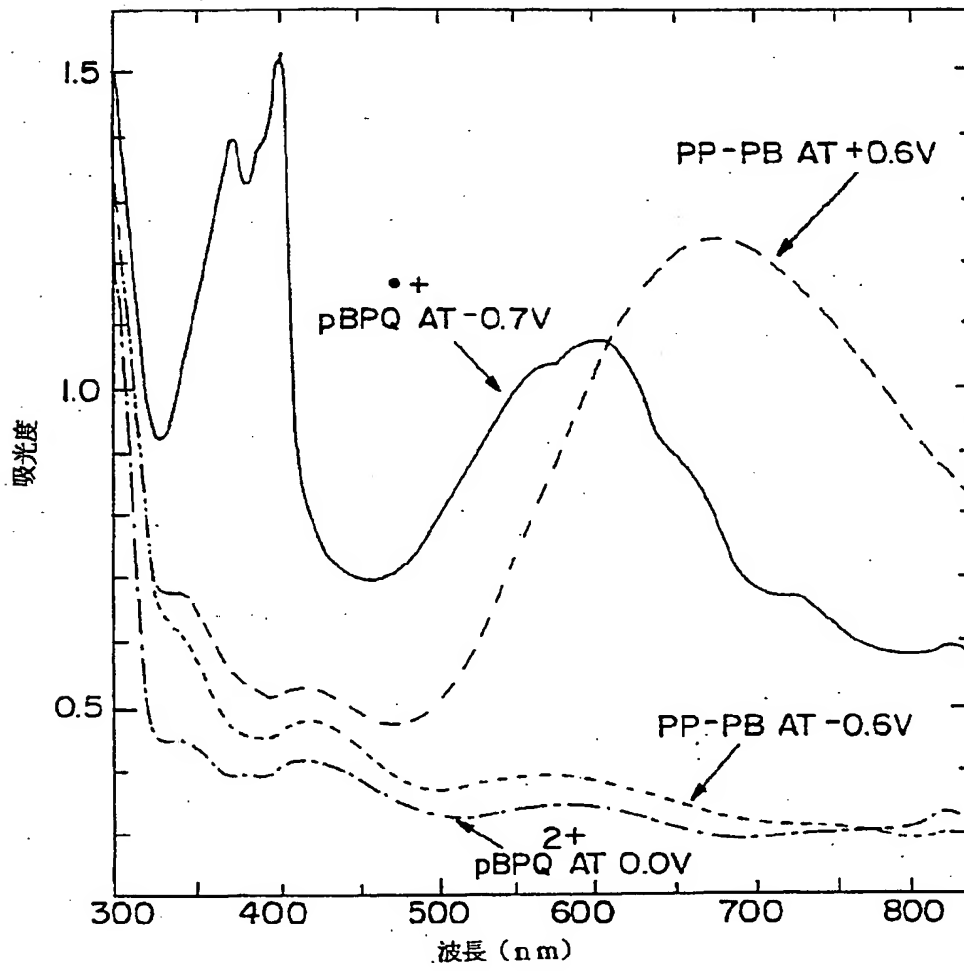


図5 B



【図6】

図6



【図7】

図7A

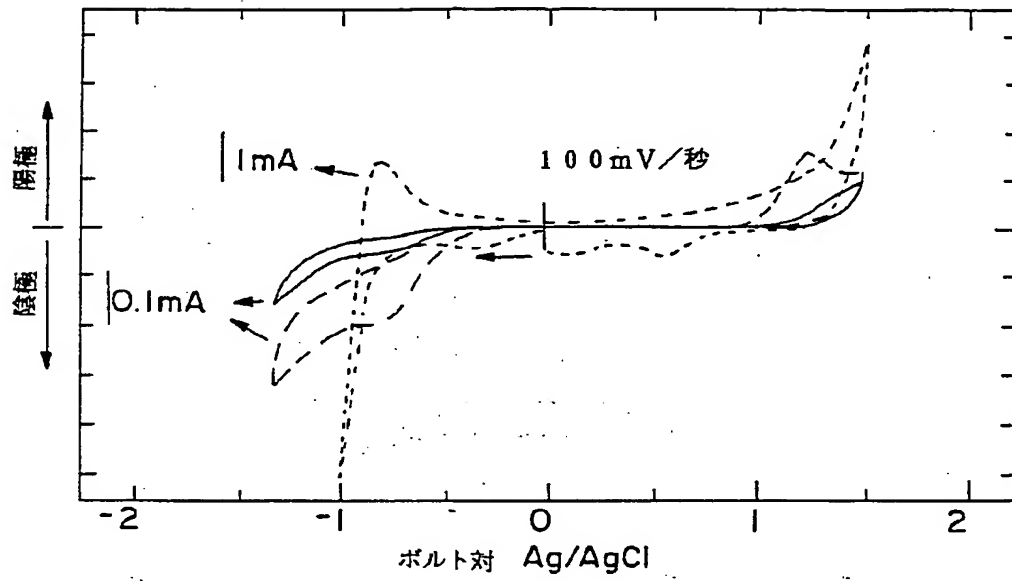
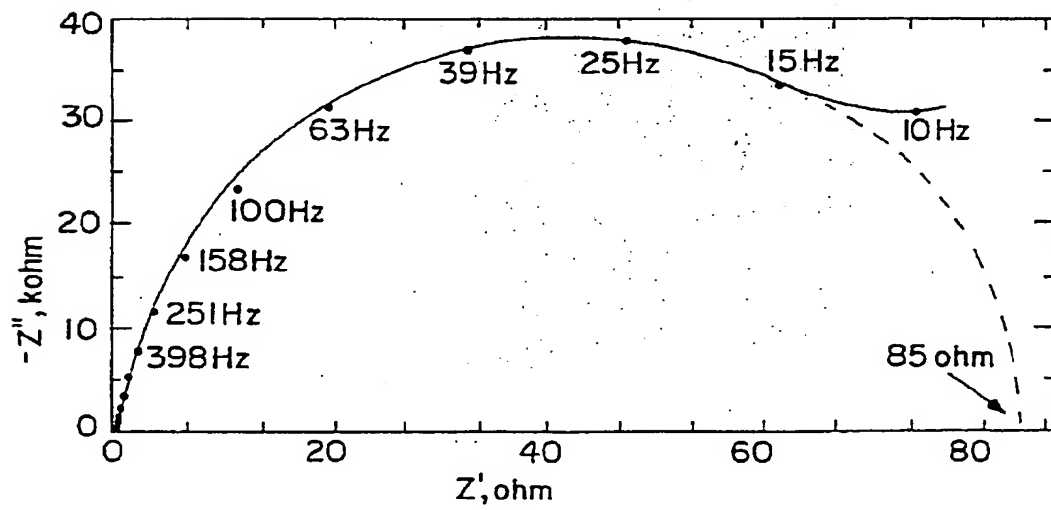


図7B



【図8】

図8A

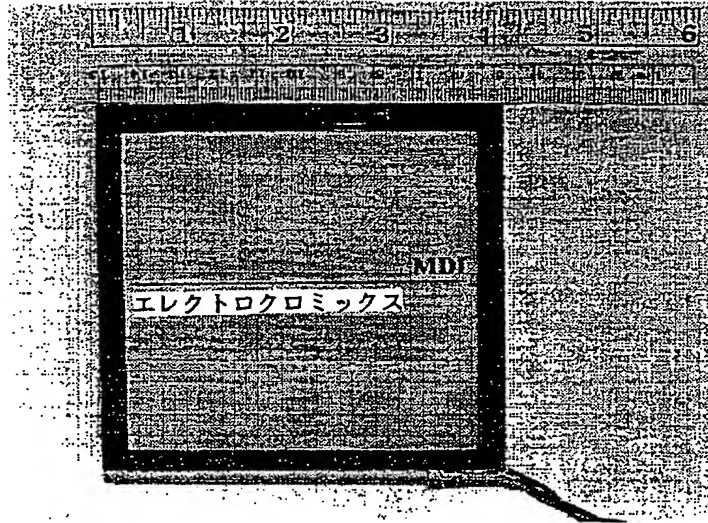
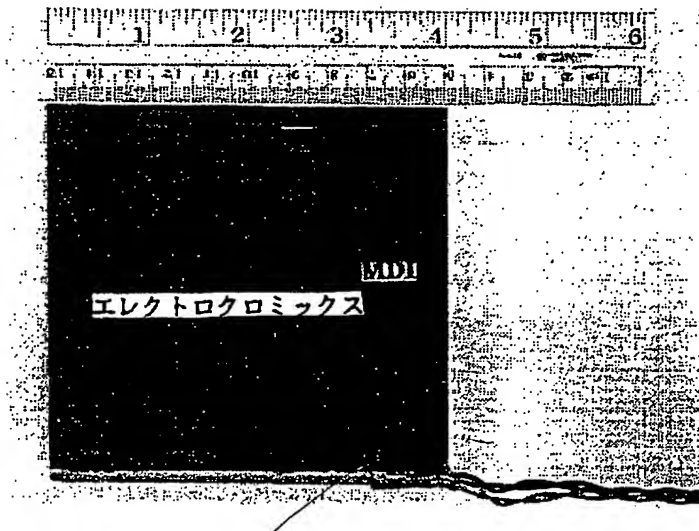
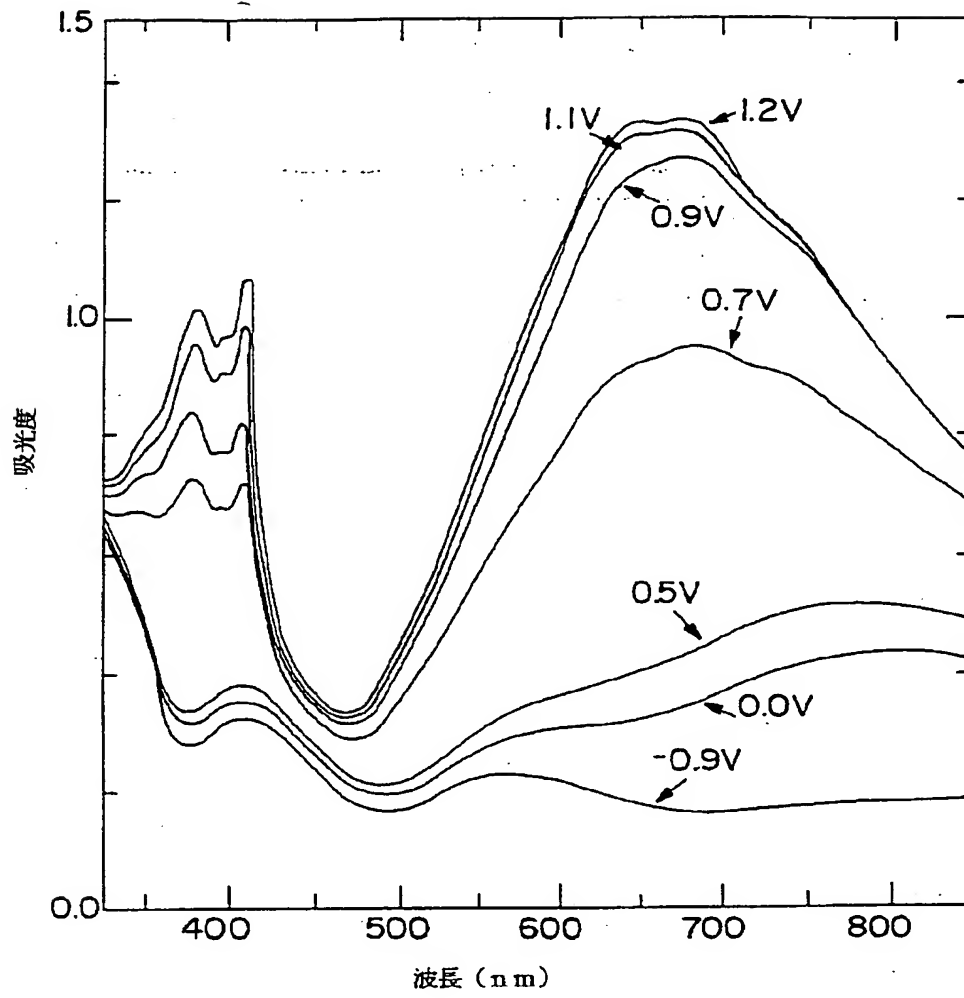


図8B



【図9】

図9



【図10】

図10B

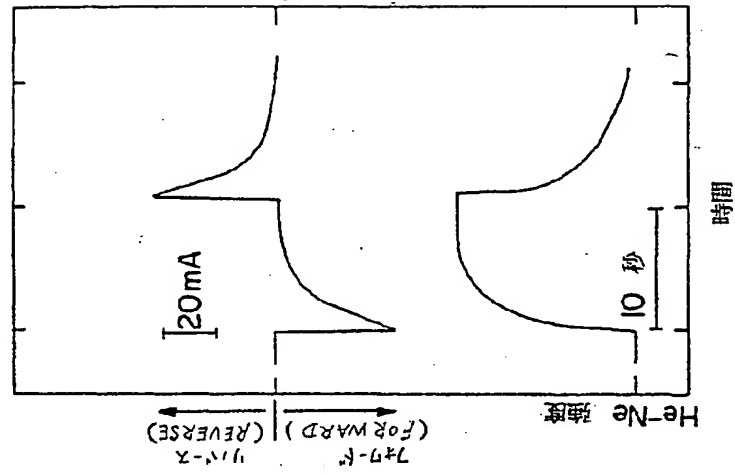
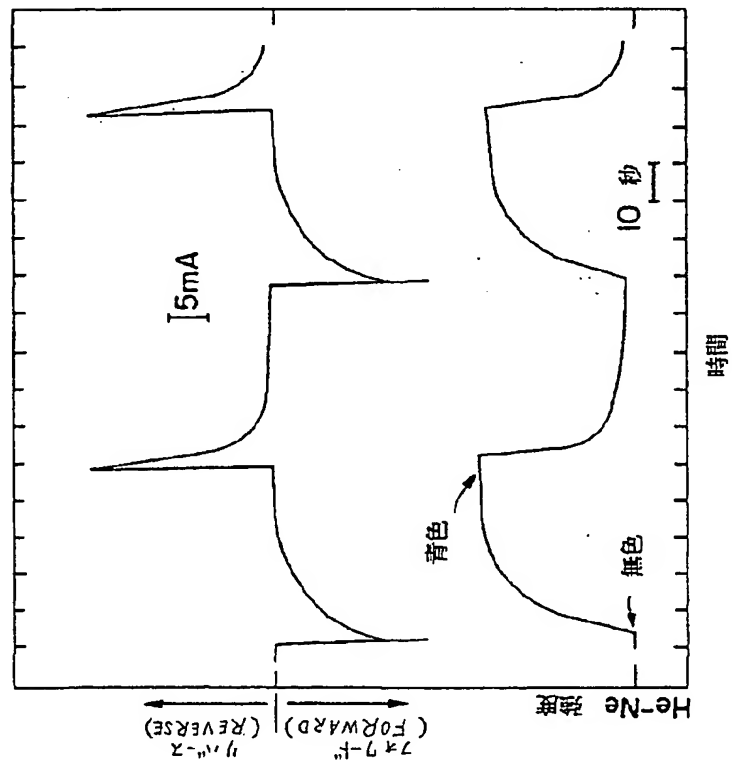
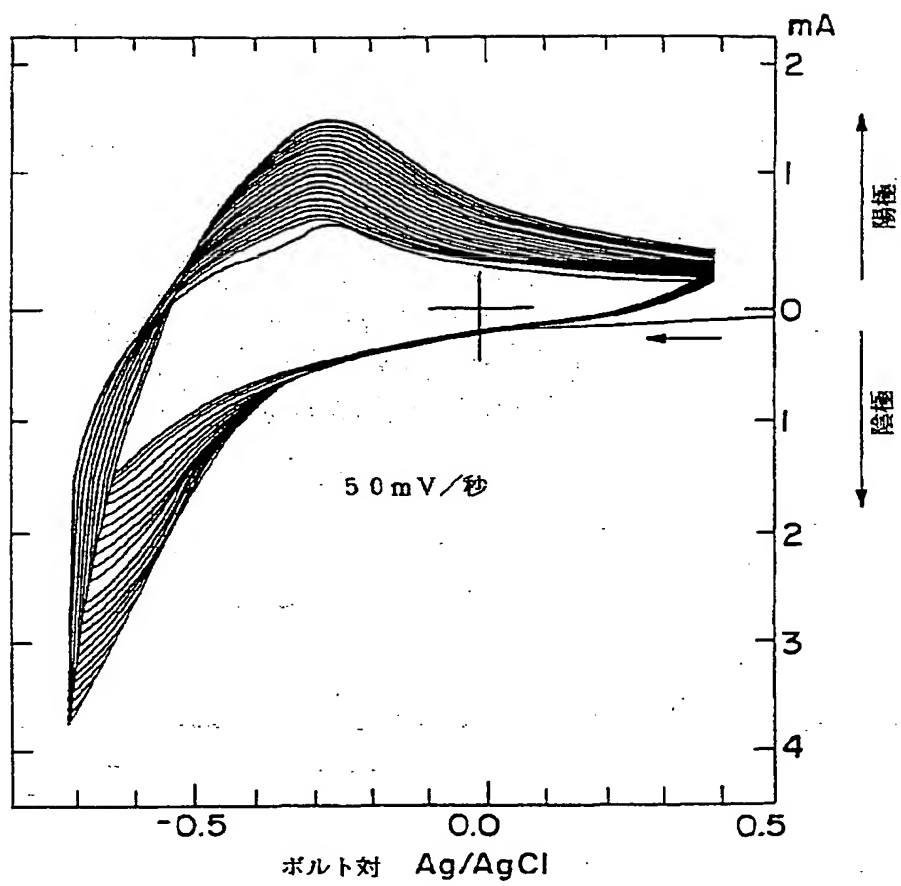


図10A



【図11】

図11



【図12】

図12



【図13】

図13A

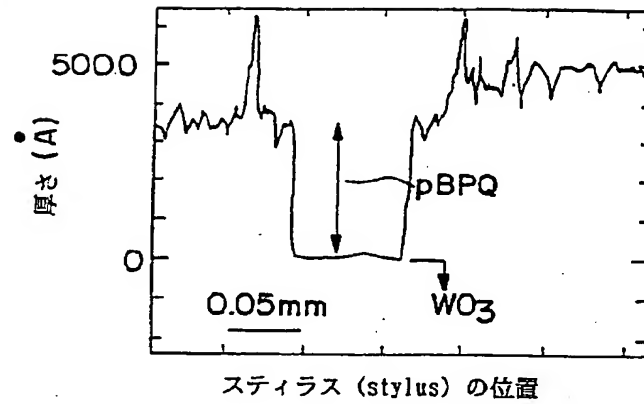


図13B

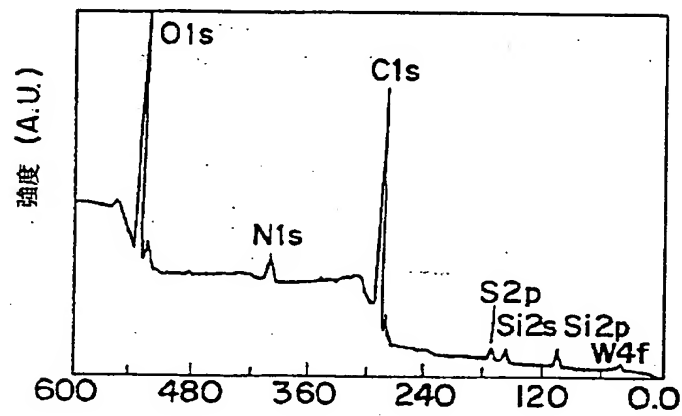
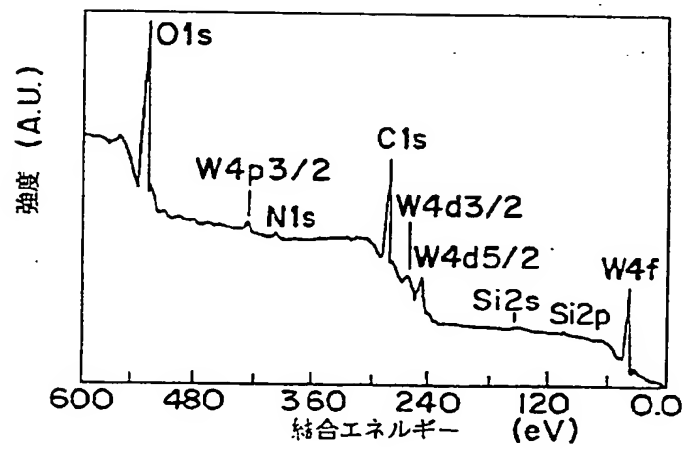
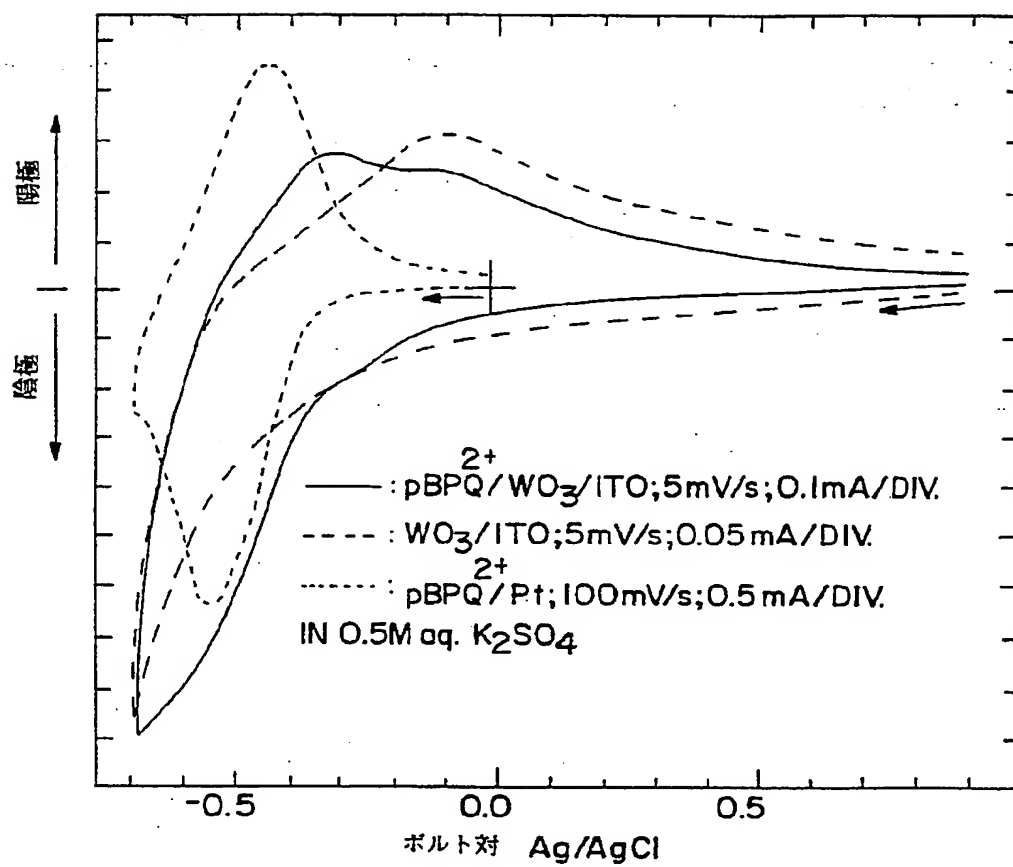


図13C



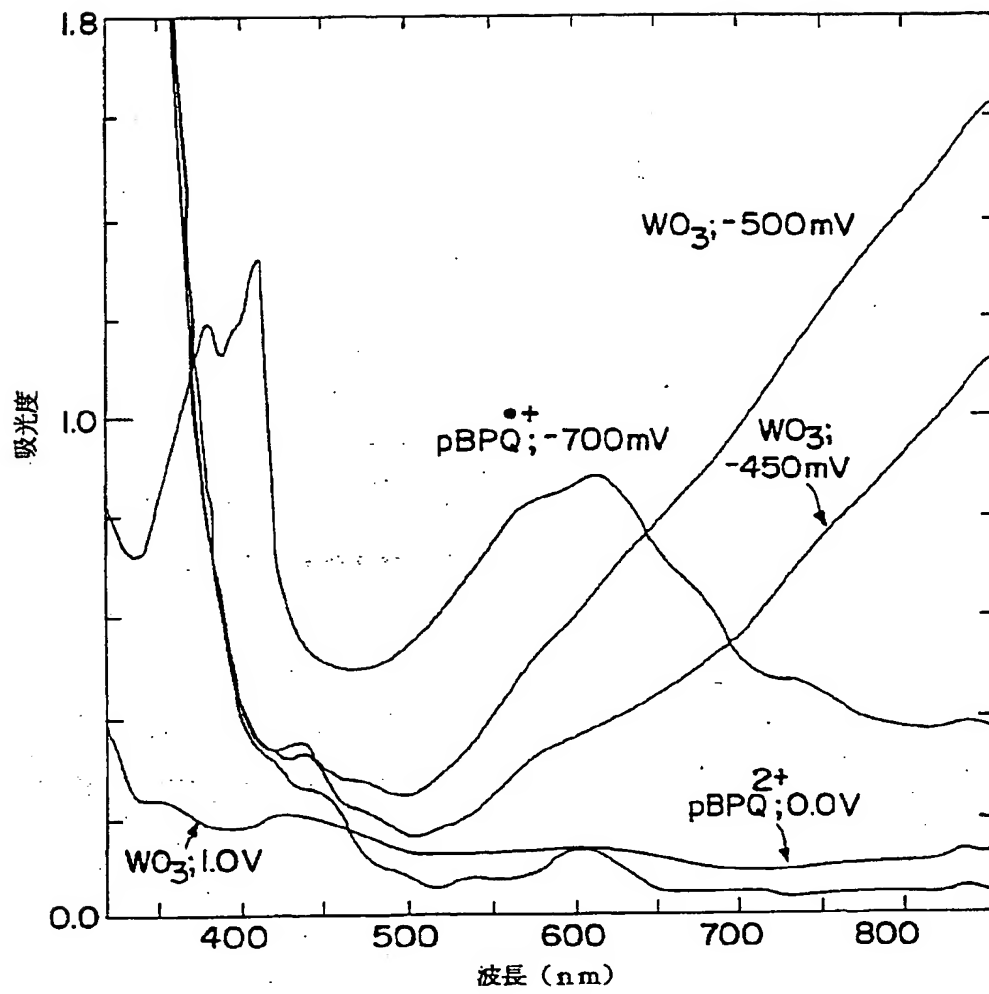
【図14】

図14



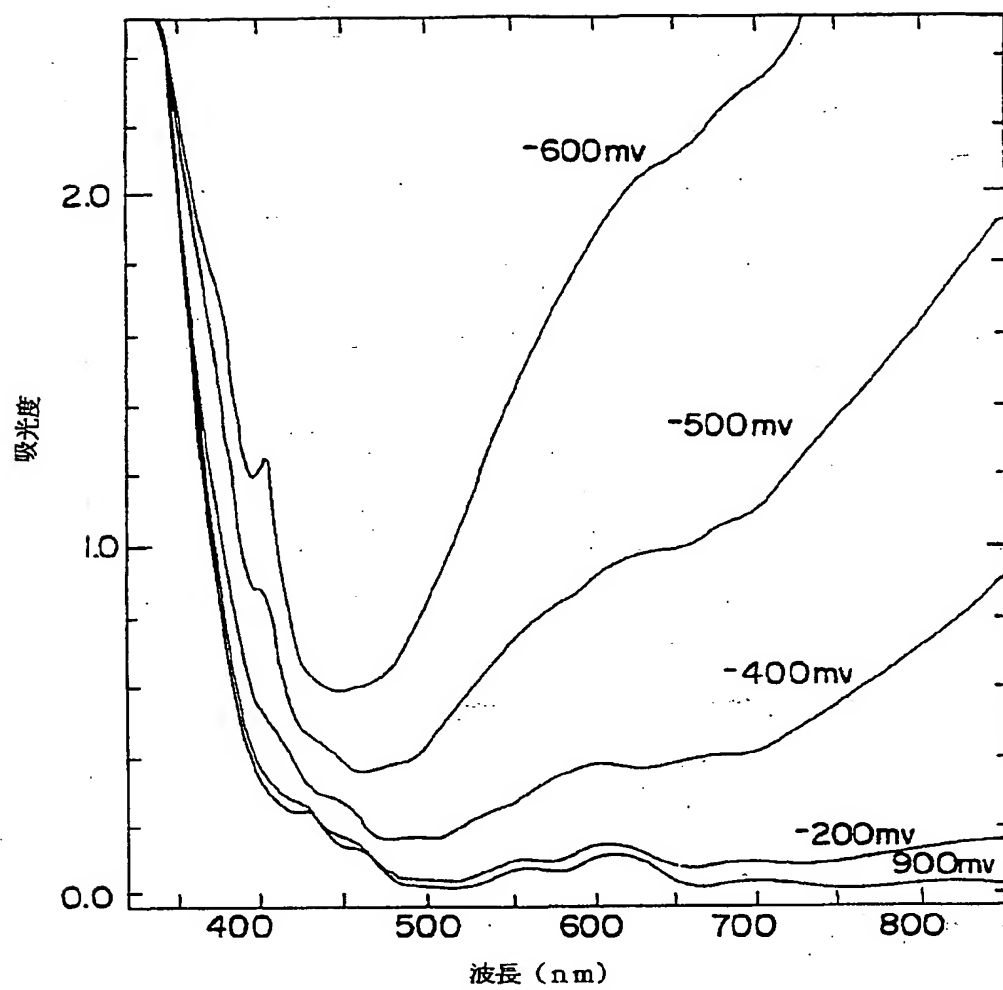
【図15】

図15A



【図15】

図15B



【図16】

図16B

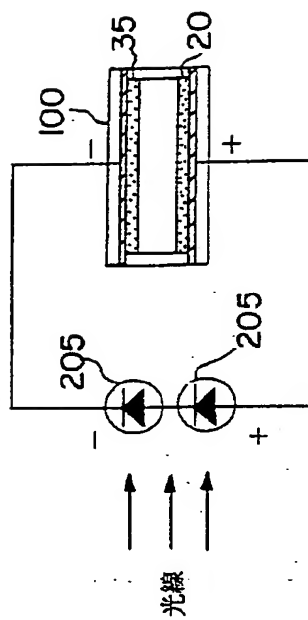
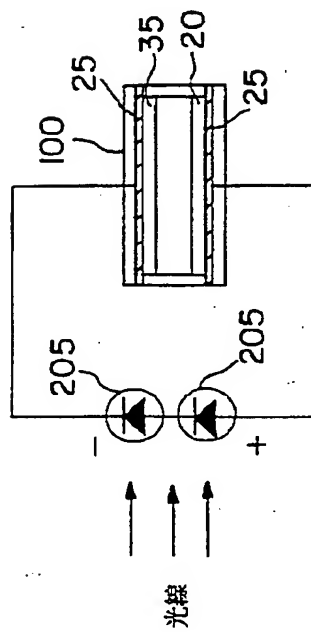


図16A



【図17】

図17B

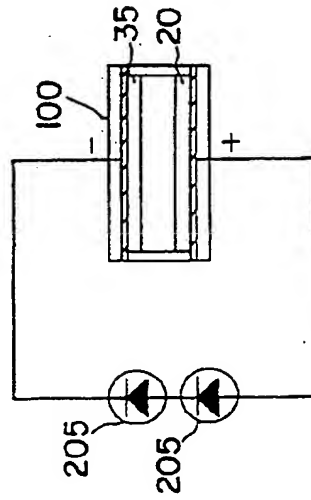
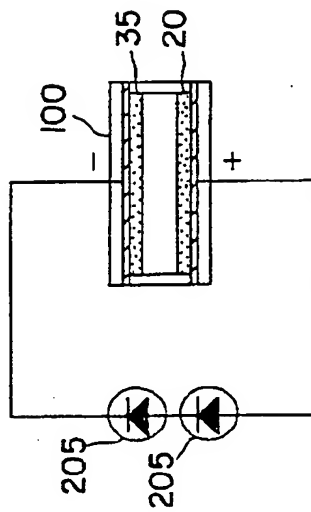


図17A



【図18】

図18B

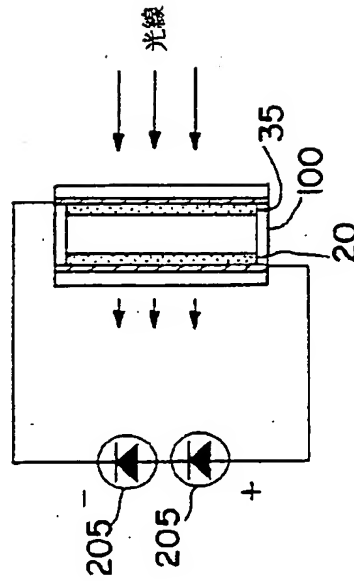
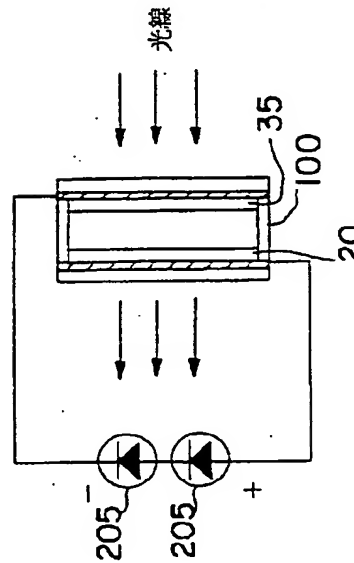


図18A



【手続補正書】特許法第184条の7第1項

【提出日】1994年8月23日

【補正内容】

請求の範囲

1. 第一および第二の電極表面に閉じ込められたエレクトロクロミック材料をイオン伝導性溶液の中に含んでいるエレクトロクロミックデバイスであって、前記第一のエレクトロクロミック材料は少なくとも一つの4級化された窒素原子団を含有する還元で着色するエレクトロクロミックポリマーのヘテロ芳香族物質を包含し、そして前記ヘテロ芳香族物質が、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレン、3, 7-ジアザフルオレン、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレンおよび2, 9-ジアザペロピレンの群から選ばれる、前記デバイス。

2. 少なくとも一つの4級化された窒素原子団が、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを包含する、請求の範囲第1項のデバイス。

3. ヘテロ芳香族物質が、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジブロミド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジブロミドから誘導される、請求の範囲第2項のデバイス。

4. 第二のエレクトロクロミック材料がポリマーを包含する、請求の範囲第1項のデバイス。

5. 第二のエレクトロクロミック材料のポリマーが、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを包含する、請求の範囲第4項のデバイス。

6. ポリマーが、チオニン、オキサジン、メチレンブルー、フェニルフェナジニウム塩、アルキルフェナジニウム塩の群から誘導される、請求の範囲第4項のデバイス。

7. 第一および第二の電極表面に閉じ込められたエレクトロクロミック材料をイオン伝導性溶液の中に含んでいるエレクトロクロミックデバイスであって、前

記第一のエレクトロクロミック材料は還元で着色するエレクトロクロミック物質を包含し、そして前記第二のエレクトロクロミック材料は酸化で着色するエレクトロクロミック物質を包含し、前記第二のエレクトロクロミック材料はトリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを有するポリマーを包含する、前記デバイス。

8. ポリマーが、チオニン、オキサジン、メチレンブルー、フェニルフェナジニウム塩、アルキルフェナジニウム塩の群から誘導される、請求の範囲第7項のデバイス。

9. 第一のエレクトロクロミック材料が、少なくとも一つの4級化された窒素原子団を含有するヘテロ芳香族物質を包含する、請求の範囲第7項のデバイス。

10. ヘテロ芳香族物質が、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレンおよび3, 7-ジアザフルオレンの群から選ばれる、請求の範囲第9項のデバイス。

11. ヘテロ芳香族物質が縮合芳香環ポリ芳香族物質である、請求の範囲第9項のデバイス。

12. 縮合芳香環ポリ芳香族物質が、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレンおよび2, 9-ジアザペロピレンの群から選ばれる、請求の範囲第11項のデバイス。

13. ヘテロ芳香族物質が、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジブロミド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジブロミドから誘導される、請求の範囲第9項のデバイス。

14. 第二のエレクトロクロミック材料が金属塩を包含する、請求の範囲第1項または第7項のデバイス。

15. 第二のエレクトロクロミック材料がプルシアンブルーを包含する、請求の範囲第14項のデバイス。

16. 酸化で着色するエレクトロクロミック金属塩と、酸化で着色するポリマーのエレクトロクロミック物質とを包含する、酸化により実質的に無色状態から着色状態に変化することができる複合物質から実質的に成る第一のエレクトロクロミック材料であって、電極上に表面に閉じ込められている前記第一のエレクトロクロミック材料；

還元で着色するポリマーのエレクトロクロミック物質を包含する第二のエレクトロクロミック材料であって、電極上に表面に閉じ込められており、かつ前記第一のエレクトロクロミック材料からは物理的に分離されている、前記第二のエレクトロクロミック材料；および

前記の第一と第二のエレクトロクロミック材料をイオンの接続させるが物理的には分離させる電解質；

を含み、前記の第一と第二のエレクトロクロミック材料が、同じ基体上に上を向けて並べて配置された2つの分離した電極上に表面に閉じ込められている、エレクトロクロミックデバイス。

17. 酸化で着色するポリマーのエレクトロクロミック物質が、ポリ-N[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ピロール、ポリアズレン、ポリピレンの群から選ばれる、請求の範囲第16項のエレクトロクロミックデバイス。

18. 還元で着色するポリマーのエレクトロクロミック物質が、少なくとも一つの4級化された窒素原子団を含有するヘテロ芳香族物質である、請求の範囲第16項のエレクトロクロミックデバイス。

19. ヘテロ芳香族物質が、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレンおよび3, 7-ジアザフルオレンの群から選ばれる、請求の範囲第18項のデバイス。

20. ヘテロ芳香族物質が、縮合芳香環ポリ芳香族物質である、請求の範囲第19項のデバイス。

21. 縮合芳香環ポリ芳香族物質が、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フ

エナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレンおよび2, 9-ジアザペロピレンの群から選ばれる、請求の範囲第20項のデバイス。

22. ヘテロ芳香族物質の少なくとも一つの4級化された窒素原子団が、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを包含する、請求の範囲第20項のデバイス。

23. ポリマーのエレクトロクロミック物質が、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-4, 4'-ビピリジニウム・ジブロミド、N, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)ベンジル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N'-ビス[p-(トリメトキシシリル)プロピル]-2, 7-ジアザピレニウム・ジブロミドから誘導される、請求の範囲第22項のデバイス。

24. 金属塩がプルシアンブルーである、請求の範囲第16項のエレクトロクロミックデバイス。

25. 金属酸化物の層と、少なくとも約2,000オングストロームの厚さを有する強く付着した、電極表面に閉じ込められたポリマーのエレクトロクロミック物質の層とを有する少なくとも一つの基体を含んでいるエレクトロクロミックデバイスであって、前記のポリマーのエレクトロクロミック物質が、2, 2'-ビピリジン、4, 9-ジアザフルオレンおよび3, 7-ジアザフルオレン、1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、4, 7-フェナントロリン、3, 8-フェナントロリン、2, 7-ジアザピレン、および2, 9-ジアザペロピレンの群から選ばれるヘテロ芳香族物質である、前記デバイス。

26. 閉じ込められたポリマーのエレクトロクロミック物質が、トリアルコキシシリル基から誘導された少なくとも一つのクロスリンカーを包含する、請求の範囲第25項のデバイス。

27. 金属酸化物の層と、少なくとも約2,000オングストロームの厚さを有する強く付着した、電極表面に閉じ込められたポリマーのエレクトロクロミック物質の層とを有する少なくとも一つの基体を含んでいるエレクトロクロミックデ

バイスであって、前記のポリマーのエレクトロクロミック物質が、N, N' -ビス [p - (トリメトキシシリル) プロピル] - 4, 4' - ビピリジニウム・ジプロミド、N, N' - ビス [p - (トリメトキシシリル) ベンジル] - 2, 7 - ジアザピレニウム・ジクロリドまたはN, N' - ビス [p - (トリメトキシシリル) プロピル] - 2, 7 - ジアザピレニウム・ジプロミドから誘導される、前記

デバイス。

28. 金属酸化物がバナジウムおよびチタンの群から選ばれる、請求の範囲第25項のデバイス。

29. 金属酸化物がバナジウムおよびチタンの群から選ばれる、請求の範囲第27項のデバイス。

30. 少なくとも部分的には透過性であるエレクトロクロミックパネルと、光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミックデバイスであって、前記光起電力セルは前記パネルの予想される光源とは反対側の面上に前記予想される光源に対面するように配置されており、前記光起電力セルは前記エレクトロクロミックパネルに電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミックパネルの着色度を増加させることを導き、それによって前記パネルを通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記デバイス。

31. エレクトロクロミック材料の被覆を上面に包含する少なくとも部分的には透過性であるレンズと、光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミックサングラスであって、前記光起電力セルは前記レンズを通して対面する後側に配置されており、かつ前記レンズの上の前記エレクトロクロミック材料の被覆に電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミック材料の着色度を増加させることを導き、それによって前記レンズを通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記サングラス。

32. エレクトロクロミック材料の被覆を包含する少なくとも部分的には透過性であるエレクトロクロミックパネルと、光起電力セルとを含む、自己発電性かつ

自己調節性のエレクトロクロミック窓であって、前記光起電力セルは前記パネルの内側に前記パネルを通る光の予想される源に対面して配置されており、かつ前記パネルの上の前記エレクトロクロミック材料の被覆に電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミック材料の着色度を増加させることを導き、それによって前記パネルを通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記窓。

33. 少なくとも部分的には反射性である金属材料の被覆を有する少なくとも部分的には透過性であるパネルと、エレクトロクロミック材料の被覆と、前記パネルおよび前記エレクトロクロミック材料の被覆の少なくとも一部分の背後に配置されているが前記少なくとも部分的には反射性の金属材料によって隠蔽されていない光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミックミラーであって、前記光起電力セルは前記パネルの上の前記エレクトロクロミック材料の被覆に電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミック材料の着色度を増加させることを導き、それによって前記エレクトロクロミック材料を通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記ミラー。

【手続補正書】

【提出日】 1996年3月11日

【補正内容】

請求の範囲

1. 少なくとも部分的には透過性であるエレクトロクロミックパネルと、光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミックデバイスであって、前記光起電力セルは前記パネルの予想される光源とは反対側の面上に前記予想される光源に対面するように配置されており、前記光起電力セルは前記エレクトロクロミックパネルに電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミックパネルの着色度を増加させることを導き、それによって前記パネルを通して前記光起電力セルへと通過

する光の量を減少させることを導く、前記デバイス。

2. エレクトロクロミック材料の被覆を上面に包含する少なくとも部分的には透過性であるレンズと、光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミックサングラスであって、前記光起電力セルは前記レンズを通して対面する後側に配置されており、かつ前記レンズの上の前記エレクトロクロミック材料の被覆に電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミック材料の着色度を増加させることを導き、それによって前記レンズを通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記サングラス。

3. エレクトロクロミック材料の被覆を包含する少なくとも部分的には透過性であるエレクトロクロミックパネルと、光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミック窓であって、前記光起電力セルは前記パネルの内側に前記パネルを通る光の予想される源に対面して配置されており、かつ前記パネルの上の前記エレクトロクロミック材料の被覆に電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミック材料の着色度を増加させることを導き、それによって前記パネルを通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記窓。

4. 少なくとも部分的には反射性である金属材料の被覆を有する少なくとも部分的には透過性であるパネルと、エレクトロクロミック材料の被覆と、前記パネルおよび前記エレクトロクロミック材料の被覆の少なくとも一部分の背後に配置

されているが前記少なくとも部分的には反射性の金属材料によって隠蔽されていない光起電力セルとを含む、自己発電性かつ自己調節性のエレクトロクロミックミラーであって、前記光起電力セルは前記パネルの上の前記エレクトロクロミック材料の被覆に電氣的に接続されており、そうして前記光起電力セルからの増加した電気出力が前記エレクトロクロミック材料の着色度を増加させることを導き、それによって前記エレクトロクロミック材料を通して前記光起電力セルへと通過する光の量を減少させることを導く、前記ミラー。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/03679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(5) G02F 1/15, 1/163, 1/23

US CL 359/268, 269, 270, 273, 274

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 359/245, 268, 269, 270, 273, 274, 275, 276

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
APS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A, 4,021,100 (IGLIA) 03 May 1977. See entire document	70-73
Y	JP,A, 57-112721, (YOSHIMURA) 13 July 1992, abstract.	1,8,17-18, 24-27, 45-46, 48

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 AUGUST 1994Date of mailing of the international search report
AUG 18 1994Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231
Facsimile No. N. A.

Authorized officer

F. R. NIRANJAN

Telephone No. (703) 308-1494

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US94/03679

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Journal of Electrochemical Society, Vol. 138, No 5, May 1991, P. Chandrasekhar et al. "Electrosyntheses, Spectroelectrochemical, Electrochemical and Chronovoltabsorptometric Properties of Family of Poly (Aromatic Amines), Novel Processible Conducting Polymers" pp 1337.	1,8,17-18, 24-27, 45-46, 48
A	US, A, 5,210,638 (Eid et al) 11 May 1993	None
Y	US, A, 4,326,777, (KOHARA et al.), 27 April 1982, entire document.	1,8,17-18,24-27, 45-46, 48
Y	US, A, 4,750,816 (ITO et al) 14 June 1988. See entire document	35-36
Y	US, A, 5,128,013 (HELMS) 07 July 1992. See entire document	57-60

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G 0 9 G 3/18

識別記号

庁内整理番号

9471-5H

F I

G 0 9 G 3/18